Versuche zur Darstellung von Borwasserstoff-Metall-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

REINHARD PFEIL
aus Biedenkopf/Lahn

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Versuche zur Darstellung von Borwasserstoff-Metall-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

REINHARD PFEIL

aus Biedenkopf/Lahn

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als

Dissertation angenommen am 7. 12. 1977

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 12. 1977

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Schmid

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Ch. Elschenbroich

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1973 bis November 1977 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. G. Schmid

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich für die Überlassung des Themas, seine stete Bereitschaft zu wissenschaftlicher Beratung und viele hilfreiche Anregungen sowie für die großzügige materielle Förderung dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546006_0026

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
1. Einleitung	1
1.1. Anmerkungen zur chemischen Bindung in Clustermolekülen	1
1.2. Metallcarbonylclustersysteme	6
1.2.1. Homonucleare Metallcarbonylkomplexe	9
1.2.2. Heteronucleare Metallcarbonylclustersysteme	9
1.3. Die Käfigverbindungen des Bors	22
1.3.1. Binäre Polyborane	23
1.3.2. Von Polyboranen abgeleitete salzartige Verbindungen	23
1.3.3. Heteropolyborane	24
1.3.4. Übergangsmetallderivate von Heteropolyboranen und Polyboranen	25
2. Aufgabenstellung	37
B. Darstellung der Ergebnisse	39
1. Umsetzung von Metallcarbonylen mit Diboran(6)	39
1.1. Reaktionen von Kobaltcarbonylen mit Diboran(6)	39
1.1.1. Darstellung und Eigenschaften von $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$	39
1.1.2. Darstellung und Eigenschaften von $Co_6(CO)_{18}B$	44
1.2. Umsetzungen von Eisencarbonylen mit Diboran	52

Seite

1.2.1. Umsetzungen von Dodekacarbonyltrieisen mit Diboran 52

1.2.2. Umsetzung von Enneacarbonyldieisen mit Diboran 59

1.2.3. Umsetzungen von Pentacarbonyleisen mit Diboran 59

1.3. Umsetzung von Dekacarbonyldimangan mit Diboran 59

2. Umsetzung von Triphenylphosphingoldchlorid mit Diboran 61

3. Versuche zur Darstellung von Übergangsmetall-Dekaboran-Komplexen 64

3.1. Umsetzung von Bis-(cyclopentadienyl)-titan-chlorid mit Zinkdekaboranat 65

3.2. Umsetzung von Bis-(cyclopentadienyl)-titan-chlorid mit $Na_2B_{10}H_{12}$ 77

3.3. Umsetzung von Bis-(cyclopentadienyl)-zirkon-dichlorid mit $ZnB_{10}H_{12}$ 80

3.4. Umsetzung von Tris-(cyclopentadienyl)-uran-chlorid mit $KB_{10}H_{13}$ 81

3.5. Umsetzung von Tris-(cyclopentadienyl)-uran-chlorid mit $Na_2B_{10}H_{12}$ 85

3.6. Umsetzungen von $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$ und $(C_5H_5)(CO)_3WCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ 86

Seite

C. Experimenteller Teil 90

1. Arbeitsmethoden und Geräte 90
2. Analysen 90
3. Spektroskopische Methoden 90
4. Ausgangssubstanzen 91
4.1. Lösemittel 91
4.2. Ausgangspräparate fremder Herkunft 91
4.3. B_2H_6 92
4.4. $Na_2B_{10}H_{12}$ 92
4.5. $KB_{10}H_{13}$ 92
4.6. $ZnB_{10}H_{12}$ 92
4.7. $(C_6H_5)_2Zn$ 93
4.8. $(C_5H_5)_2TiCl$ 93
4.9. $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ 93
4.10. $(C_5H_5)_3UCl$ 93
4.11. $(C_6H_5)_3PAuCl$ 94
4.12. $Fe_3(CO)_{12}$ 94
4.13. $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$, $(C_5H_5)(CO)_3WCl$ 94

5. Versuchsbeschreibungen 95

5.1. Umsetzung von $Co_2(CO)_8$ mit B_2H_6 95
5.2. Umsetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ mit B_2H_6 bei Raumtemperatur unter Druck 96
5.3. Umsetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ mit B_2H_6 unter Atmosphärendruck in siedendem Benzol 97

Seite

5.4. Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit B_2H_6 unter Atmosphärendruck in siedendem Benzol 98

5.5. Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit B_2H_6 bei Raumtemperatur unter erhöhtem Druck 99

5.6. Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit B_2H_6 bei erhöhter Temperatur unter Atmosphärendruck 100

5.7. Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit B_2H_6 unter Druck 101

5.8. Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit B_2H_6 unter Atmosphärendruck in siedendem Benzol 101

5.9. Umsetzung von $(C_6H_5)_3PAuCl$ mit B_2H_6 102

5.10. Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl$ mit $ZnB_{10}H_{12}\cdot 2{,}5\ O(C_2H_5)_2$ 103

5.11. Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ 104

5.12. Umsetzung von $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ mit $ZnB_{10}H_{12}$ 105

5.13 Umsetzung von $(C_5H_5)_3UCl$ mit $KB_{10}H_{13}$ 107

5.14 Umsetzung von $(C_5H_5)_3UCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ 107

5.15 Umsetzung von $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ in siedendem Tetrahydrofuran 108

5.16. Umsetzung von $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ in Diäthyläther bei Raumtemperatur 109

5.17. Umsetzung von $(C_5H_5)(CO)_3WCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ in siedendem Tetrahydrofuran 110

5.18. Umsetzung von $(C_5H_5)(CO)_3WCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ in Diäthyläther bei Raumtemperatur 110

D. Zusammenfassung 112

E. Literaturverzeichnis 115

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen, soweit sie nicht im Text selbst erklärt sind :

Bz	:	Benzol
Cp	:	Cyclopentadienyl, $C_5H_5^-$
IR	:	Infrarot
sst	:	sehr stark
st	:	stark
m	:	mittelstark
schw	:	schwach
Sch	:	Schulter
NMR	:	Nuclear Magnetic Resonance, Kernmagnetische Resonanz
THF	:	Tetrahydrofuran
MO	:	Molekülorbital
AO	:	Atomorbital

A. Einleitung und Aufgabenstellung

1. Einleitung

1.1. Anmerkungen zur chemischen Bindung in Clustermolekülen

Unter Clusterverbindungen versteht man bekanntlich mehrkernige Verbindungen mit ganz oder teilweise geschlossener Käfigstruktur. Unsere Kenntnisse von der Existenz solcher Verbindungen gehen hauptsächlich auf die grundlegenden Arbeiten Alfred Stocks über die Chemie der Borwasserstoffe seit 1912 bis zu den 30er Jahren[1)] und W. Hiebers Arbeiten über Metallcarbonyle[2)] zurück. Besonders während der letzten zwei Jahrzehnte ist die Anzahl der synthetisierten und beschriebenen Verbindungen mit Käfigstruktur rapide angewachsen. Heute kennt man Clusterverbindungen verschiedenster Art, so neben den Polyboranen[3,4,5)] heterosubstituierte Polyborane, unter denen die Carborane[4 - 7)] den größten Raum einnehmen. Von diesen Verbindungen wiederum wurde eine Vielzahl von Metallkomplexen dargestellt und charakterisiert[8)].

Auch die Zahl der bekannten mehrkernigen Metallcarbonylverbindungen ist in den letzten Jahren stark gestiegen[9 - 11)]. Daneben wurden viele neue heterosubstituierte Metallcarbonylverbindungen gefunden. Als Beispiel seien hier nur die Methylidintrikobaltnonacarbonyl-Cluster erwähnt[12)].

Allen Käfigverbindungen ist gemeinsam, daß sich die Bindungsverhältnisse innerhalb solcher Moleküle in den Begriffen der

Zweizentren-Elektronenpaar-Bindung nicht korrekt oder überhaupt nicht beschreiben lassen. Erst durch die Entwicklung der MO-Theorie der Mehrzentrenbindungen wurde es möglich, korrekte Modelle der chemischen Bindungen in Käfigmolekülen zu erarbeiten.

Eine recht einfache und einleuchtende Systematik der chemischen Bindung in Clustermolekülen gibt K. Wade in einem 1975 erschienenen kurzen Aufsatz[13] sowie in einer Monographie aus dem Jahr 1971[14]. Danach besteht ein relativ einfacher Zusammenhang zwischen der Zahl der für die Verknüpfung des Molekülgerüstes verfügbaren Elektronen und der Struktur eines Moleküls.

So gilt z. B. für Polyborane folgender Zusammenhang: Polyboranmoleküle der Zusammensetzung $[B_nH_n]^{2-}$ bilden geschlossene ('closo'-) Polyeder, ebenso Carborane $[CB_{n-1}H_n]^-$ und $C_2B_{n-2}H_n$, in denen an jedes Gerüstatom ein Wasserstoffatom terminal gebunden ist. 'Closo'-Strukturen werden immer dann vorliegen, wenn zur Bildung eines Gerüsts aus n Atomen n+1 Elektronenpaare zur Verfügung stehen. Dies ist z. B. der Fall beim ikosaedrischen $[B_{12}H_{12}]^{2-}$-Anion, dessen zwölf Boratome je zwei Elektronen zur Gerüstbildung beisteuern, entsprechend zwölf Elektronenpaaren. Dazu kommt die zweifache negative Ladung; das ergibt dreizehn Elektronenpaare. Dies ist ebenso der Fall bei den isoelektronischen Spezies $[CB_{11}H_{12}]^-$ und $C_2B_{10}H_{12}$. Weitere Beispiele sind das oktaedrische $[B_6H_6]^{2-}$-Anion und das trigonal-bipyramidale $[B_5H_5]^{2-}$-Anion.

Alle Moleküle des Typs $[B_nH_n]^{2-}$ und die isoelektronischen Carborane bilden von Dreiecksflächen begrenzte Polyeder, die der Kugelgestalt möglichst nahe kommen. MO-Untersuchungen konnten zeigen, daß in derartigen n-eckigen Polyedern die Skelettatome 3n Atomorbitale (pro Atom ein sp-Hybridorbital, radial gerichtet, zwei tangentiale p-Orbitale) zur Gerüstbildung beitragen. (Ein sp-Hybridorbital dient zur Bindung des Wasserstoffatoms). Aus den 3n AOs werden n+1 bindende Molekülorbitale gebildet, die mit n+1 Elektronenpaaren besetzt sind.

Die offenen 'nido'- und 'arachno'-Strukturen ergeben sich ähnlich. Betrachtet man die hypothetischen $[B_nH_n]^{4-}$- und $[B_nH_n]^{6-}$-Anionen, so sieht man, daß hier n+2 bzw. n+3 Elektronenpaare an der Gerüstbildung beteiligt sind. n+2 Elektronenpaare werden jedoch zur Bildung eines (n+1)-eckigen Polyeders benötigt, n+3 Elektronenpaare zur Bildung eines (n+2)-eckigen Polyeders. Dabei bleiben dann eine bzw. zwei Ecken unbesetzt. Die vier bzw. sechs Wasserstoffatome, die zur Bildung neutraler Borane nötig sind, besetzen bezeichnenderweise solche B-H-B-Brückenpositionen, die die Symmetrie des jeweiligen Systems möglichst unverändert lassen.

Überraschenderweise läßt sich das Problem der Bindung in Metallcarbonylclustermolekülen in ähnlicher Weise behandeln. Das kann man am besten am Beispiel der oktaedrischen Carbonylverbindungen $H_2Ru_6(CO)_{18}$ [15], $Rh_6(CO)_{16}$ [16] und $Ru_6(CO)_{17}$ [17] zeigen. Das dem $H_2Ru_6(CO)_{18}$ formal zugrunde liegende Anion $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$ enthält 86 Valenzelektronen (48 von den sechs

Metallatomen, 36 von den Carbonylgruppen, zwei aufgrund der zweifach negativen Ladung). Nimmt man zwischen den Metallatomen Zweizentren-Elektronenpaar-Bindungen längs der Oktaederkanten an, so hätten in dem Molekül nur 84 Valenzelektronen Platz : für zwölf Metall-Metall-Bindungen, für achtzehn Metall-Kohlenstoff-Bindungen und für zwei nichtbindende Orbitale pro Metallatom. Daß jedoch Beziehungen zwischen $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$ und $[B_6H_6]^{2-}$ bestehen, wird deutlich, wenn man jedem Metallatom drei Elektronenpaare in im wesentlichen nichtbindenden Orbitalen zuordnet. Weitere drei Elektronenpaare dienen zur Metall-Kohlenstoff-Bindung. Es verbleiben sieben Elektronenpaare zur Verknüpfung des Clustergerüstes. Somit stellt jede $Ru(CO)_3$-Einheit - ebenso wie die BH-Einheit im $[B_6H_6]^{2-}$-Anion - drei Orbitale und zwei Elektronen zur Bindung innerhalb des Molekülgerüstes zur Verfügung. Eine analoge Beziehung besteht zwischen dem Carbido-Eisencarbonylcluster $Fe_5(CO)_{15}C$[18] und dem nido-Pentaboran B_5H_9. Entsprechend sollen die Metallcarbonyle $Co_4(CO)_{12}$ und $Ir_4(CO)_{12}$ einem auf der trigonalen Bipyramide basierenden 'nido'-Strukturtyp angehören, ebenso auch die Gruppe der Methylidintrikobaltnonacarbonylverbindungen.

Es ist nicht ganz sicher, ob die Annahme von nichtbindenden Metallatomorbitalen in jedem Fall der Wirklichkeit entspricht. Nach quantitativen Untersuchungen von D.M.P. Mingos am $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$-Anion[19] ist es vielmehr so, daß einem Teil bindender MOs besetzte antibindende MOs gegenüberstehen. Der Autor merkt jedoch an, daß die Wade'schen Annahmen vernünftig sind, da beide Autoren zur gleichen Zahl resultie-

render Bindungen kommen. Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch angemerkt, daß sich auch Metallaborane, Metallacarborane und eine Anzahl von Metall-π-Komplexen entsprechend behandeln lassen[13]. Einige Beispiele werden in den folgenden Abschnitten noch aufgeführt; darüber hinaus läßt sich der Zusammenhang zwischen Elektronenbilanz und Struktur anhand von Metall-Dicarbollyl-Komplexen recht gut aufzeigen. So gehören die isoelektronischen Komplexe $[Fe(C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$, $[Co(C_2B_9H_{11})_2]^{-}$ und $Ni(C_2B_9H_{11})_2$ dem 'closo'-Strukturtyp an, das elektronenreiche $[Cu(C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$ mit verschobener (slipped) Sandwich-Struktur jedoch dem 'nido'-Typ.

Ganz allgemein gilt die Beziehung:

$$\text{closo} \underset{-\,2\,e^-}{\overset{+\,2\,e^-}{\rightleftharpoons}} \text{nido}$$

$$\text{nido} \underset{-22\,e^-}{\overset{+\,2\,e^-}{\rightleftharpoons}} \text{arachno}$$

Die Elektronenbilanz kann entweder durch Redoxreaktionen verändert werden, durch Zugabe von Lewis-Basen oder -Säuren oder durch Einführung eines Strukturelements wie BH, $M(CO)_3$ (M = Fe, Ru, Os); letzteres führt zur Erweiterung des betreffenden Polyeders, entsprechend einer Öffnung und nachfolgender Besetzung der freien Ecke.

Im folgenden soll auf die einzelnen Klassen von Clusterverbindungen noch etwas näher eingegangen werden.

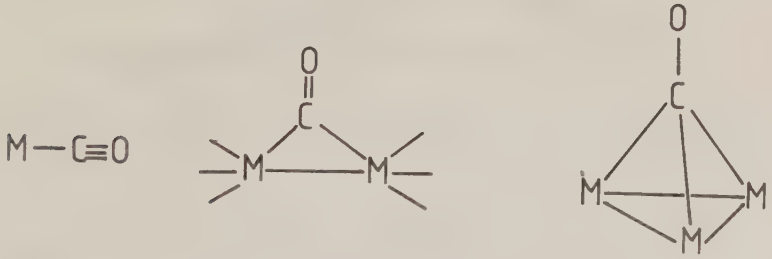
1.2. Metallcarbonylclustersysteme

Die Chemie und die Strukturen von Metallcarbonyl-Clusterverbindungen sind in den beiden letzten Jahrzehnten sehr eingehend untersucht worden[9,10]. Die Zahl der entdeckten Verbindungen ist inzwischen auf ein kaum mehr überschaubares Ausmaß angewachsen; die chemischen und strukturellen Möglichkeiten sind vielfältig. Die hauptsächlich vorkommenden Strukturtypen sind nachstehend aufgeführt, Tab. 1

n	Strukturtyp	Beispiele
3	a) triangular	$Fe_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$
4	tetraedrisch	$Co_4(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$
5	a) trigonal-bipyram.	$[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$ [20]
	b) quadratisch-pyramidal	$Fe_5(CO)_{15}C$ [18]
6	oktaedrisch	$M_6(CO)_{16}$ (M = Co, Rh, Ir)
7	vom Oktaeder abgeleitet, Spitze über einer Fläche	$[Rh_7(CO)_{16}X]^{2-}$ (X = Br, J) [21]
		$[Rh_7(CO)_{17}]^{3-}$ [22]
13	Polyeder	$[Rh_{13}(CO)_{24}H_{5-n}]^{n-}$ (n = 2, 3) [23]
6, 9, 12, 15	triangulare $M_3(CO)_6$-Einheiten, übereinandergeschichtet	$[Pt_3(CO)_3(\mu_2\text{-}CO)_3]_{2,4,5}^{2-}$ [24]
		$[Ni_9(CO)_{18}]^{2-}$ [25]

Tab. 1: Strukturtypen mehrkerniger Metallcarbonyle
(n = Zahl der Metallatome im Molekül)

Dabei können die CO - Liganden in endständiger (terminaler) Position stehen oder zwei oder drei Metallatome verbrücken, Abb. 1



a) terminales CO b) verbrückendes CO c) apikales CO

Abb. 1: Möglichkeiten der Metall-CO-Bindung

Beispiele für die Möglichkeiten a), b) und c) sind in den Abbn. 2, 3 und 4 gezeigt.

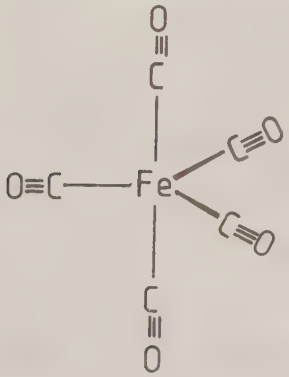


Abb. 2: $Fe(CO)_5$, Beispiel für a), terminale CO-Gruppen

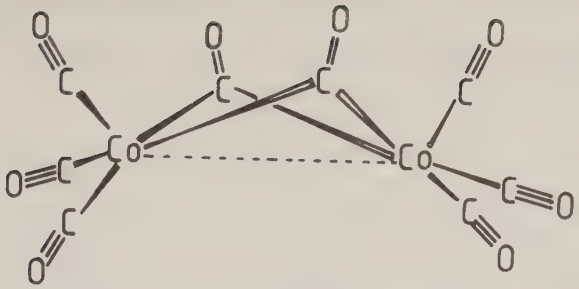


Abb. 3: $Co_4(CO)_8$ mit terminalen und verbrückenden CO-Gruppen, Beispiel für a) und b)

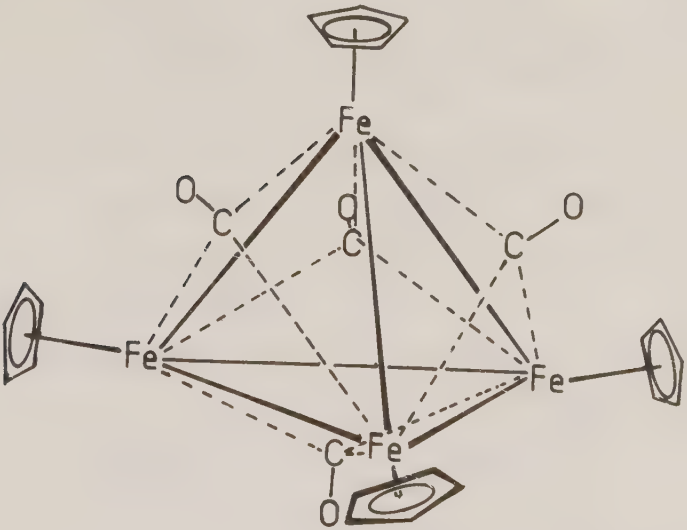


Abb. 4: $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_4Fe_4(CO)_4$, ausschließlich mit apikalen CO- Gruppen, Beispiel für c)[26]

Chemisch lassen sich die mehrkernigen Metallcarbonylverbindungen grob in zwei Gruppen einteilen: homonucleare und heteronucleare Metallcarbonylverbindungen.

1.2.1. Homonucleare Metallcarbonylkomplexe

Zu den homonuclearen Metallcarbonylkomplexen sollen alle Verbindungen zählen, deren Gerüst aus Atomen eines Elements besteht. Das sind die höheren binären Metallcarbonyle, die mehrkernigen Metallcarbonylwasserstoffe und ihre Salze, sowie andere Derivate, bei denen CO-Gruppen durch andere Liganden wie PR_3, NO^+, CN^- oder η^5-C_5H_5 ersetzt sind. Zur Chemie dieser Verbindungen sei auf die gängige Lehrbuchliteratur und Übersichtsartikel hingewiesen[10,27].

1.2.2. Heteronucleare Metallcarbonylclustersysteme

Die Gruppe der heteronuclearen Metallcarbonylcluster umfaßt alle Verbindungen, deren Molekülgerüst aus Atomen mehrerer Elemente besteht: erstens gemischte Metallcarbonyle und deren Derivate, z.B. $Fe_2Ru(CO)_{12}$[28], das Dianion $[Ni_2Co_4(CO)_{14}]^{2-}$ mit oktaedrischer Struktur[29] und die in jüngster Zeit von G. Schmid und K. Bartl beschriebenen Molybdän- und Wolframverbindungen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2MCo_3(CO)_9$ (M = Mo, W)[30]. Zweitens gehören zur Gruppe der heteronuclearen Metallcarbonyl-Clusterverbindungen Komplexe, in deren Molekülgerüst Nichtmetallatome eingebaut sind. Unter diesen wiederum sind einmal die Carbido-Metallcarbonyl-Cluster zu nennen; in diesen Komplexen ist ein Kohlenstoffatom von einem Metallatom-Kä-

fig umgeben. Vertreter dieser Gruppe sind $Fe_5(CO)_{15}C$ [18], $[(CH_3)_4N]_2^+[Fe_6(CO)_{16}C]^{2-}$ [31], $Ru_6(CO)_{17}C$ [32], $CRu_6(CO)_{14}[C_6H_3(CH_3)]_3$ [33], $[Co_6(CO)_{15}C]^{2-}$ [34), $[Rh_6(CO)_{15}C]^{2-}$ [35] - die beiden letzten mit trigonal-prismatischer Struktur -, $Rh_8(CO)_{19}C$ [36], $[Rh_{15}(CO)_{28}C_2]^-$ [36] und aus jüngster Zeit $H_2Os_7(CO)_{19}C$ [37], dessen Struktur noch nicht aufgeklärt ist. (Vermutet wird die Struktur Abb. 5)

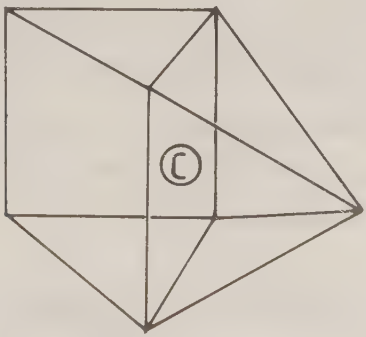


Abb. 5: Os_7C-Gerüst, Strukturvorschlag

Die zweite, bedeutendere Gruppe von nichtmetallsubstituierten heteronuclearen Metallcarbonylclusterverbindungen basiert auf einer triangularen Gruppierung von Metallatomen, die durch ein oder zwei Nichtmetallatome zum Tetraeder bzw. zur trigonalen Bipyramide ergänzt wird, mit der allgemeinen Formel M_3E bzw. M_3E_2 (M = Übergangsmetall, E = Hauptgruppenelement)

Im Jahr 1958 berichteten R. Markby et al. erstmals über eine Verbindung der Zusammensetzung $(CO)_9Co_3C_2H_3$, die sie durch

Reaktion von $(CO)_6Co_2(HC{\equiv}CH)$ in methanolisch-wäßriger Schwefelsäure erhielten [38]. Dieser Komplex erwies sich als erster Vertreter der Substanzklasse der Methylidintrikobaltnonacarbonyl-Clusterverbindungen, mit der allgemeinen Formel $(CO)_9Co_3CY$ (Y = Substituent), Abb 6:

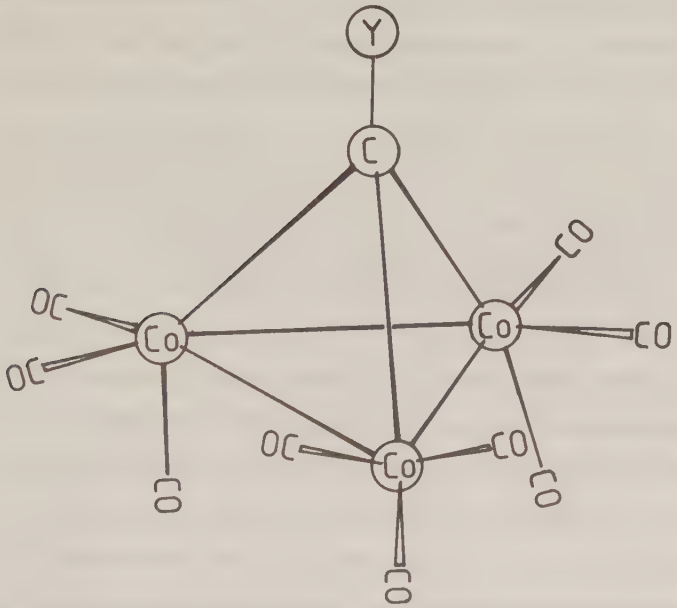


Abb. 6: Methylidintrikobaltnonacarbonyl-Cluster, Strukturtyp.

Seither wuchs das Interesse an diesem Komplextyp ständig. Es stellte sich heraus, daß als Substituent Y nahezu jeder aus der organischen Chemie bekannte Rest fungieren kann. (In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten D. Seyferths hingewiesen, der damit geradezu eine "organische Chemie mit Methylidintrikobaltnonacarbonyl-Clustern"begründete[39]).

Mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden, an einigen Komplexen durch dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse, konnte die Struktur der Co_3C-Einheit als Tetraeder mit C_{3v}-Symmetrie gesichert werden [40,41]; die Kobaltatome tragen je drei terminal gebundene CO-Gruppen. Eigenartigerweise erwiesen sich die Verbindungen mit Co_3C-Gerüst als sehr stabil. (Im Massenspektrum z. B. verlieren Moleküle des Typs $(CO)_9Co_3CY$ zunächst sämtliche Carbonylgruppen und den Substituenten Y, bevor das Co_3C-Gerüst aufgebrochen wird.) Dagegen kennt man nur eine begrenzte Anzahl von Verbindungen $(CO)_9Co_3E$ mit anderen Hauptgruppenelemente in der Tetraederspitze, obwohl auch zur Synthese solcher Komplexe große Anstrengungen gemacht wurden.

Was die Elemente der dritten und vierten Hauptgruppe betrifft, so gelang zunächst nur die Darstellung von Verbindungen, in denen Bor, Aluminium und Silicium als Bestandteile des Substituenten Y vorkommen, so etwa $(CO)_9Co_3COBH_2 \cdot NR_3$ ($R = CH_3$, C_2H_5), das 1968 von F. Klanberg et al beschrieben wurde [42]. Später wurde von G. Schmid et al. die vollständige Reihe der analogen Bor-Halogen-Verbindungen dargestellt und charakterisiert, mit der allgemeinen Formel $(CO)_9Co_3BX_2 \cdot NR_3$ ($X = F$[43], Cl[44,45], Br[44,45], J[43]; $R = C_2H_5$). Durch Röntgenstrukturanalysen wurde außerdem die Zugehörigkeit der Chlor- und der Bromverbindung zur Gruppe der Methylidintrikobaltnonacarbonyl-Clustermoleküle endgültig gesichert[44-47]. Desgleichen wurden entsprechende Aluminiumbromidverbindungen - $(CO)_9Co_3COAlBr_2 \cdot N(C_2H_5)_3$ und $(CO)_9Co_3COAlBr_2 \cdot AlBr_3$ - synthetisiert [44,45]. In letzter Zeit gelang außerdem die

Synthese und Charakterisierung von Oxymethylidintrikobaltnonacarbonyl-Clustern, die die Elemente der vierten Nebengruppe an den Methylidinsauerstoff gebunden enthalten, entsprechend dem lewis-aciden Charakter der als Ausgangsmaterialien verwendeten Metallhalogenverbindungen [12,48]. Dabei wurden z. T. recht kompliziert gebaute Verbindungen erhalten. Vom Silicium ist eine Methylidintrikobaltnonacarbonylverbindung $(CO)_9Co_3COSi(CH_3)_3$ seit 1971 bekannt [49].

Von größerer Bedeutung für diese Arbeit ist die Gruppe von heteronuclearen Metallcarbonylclustern, die Hauptgruppenelemente E ≠ C als Gerüstbaustein enthalten. Dies sind einmal den Methylidintrikobaltnonacarbonylkomplexen analoge Verbindungen. Als Heteroelemente können fungieren: Bor, Aluminium, Germanium, Phosphor, Arsen, Schwefel, Selen und Tellur. Am längsten bekannt sind Clusterkomplexe mit dem Heteroelement Schwefel, über deren Stammform $(CO)_9Co_3S$ zum ersten Mal im Jahr 1963 berichtet wurde[50]. Die Struktur wurde von C. H. Wei und L. F. Dahl aufgeklärt[51]. Eine ganze Anzahl weiterer schwefelhaltiger Clusterverbindungen wurde von Markó, Bor und Mitarbeitern beschrieben[50,52,53], so z. B. $(CO)_9Co_3SC_6H_5$. Etwas exotisch muten die beiden Schwefelkomplexe $[SCo_3(CO)_7]_2S_2$[54] und $SCo_6(CO)_{11}(SC_2H_5)_4$, Abb.7[55] an.

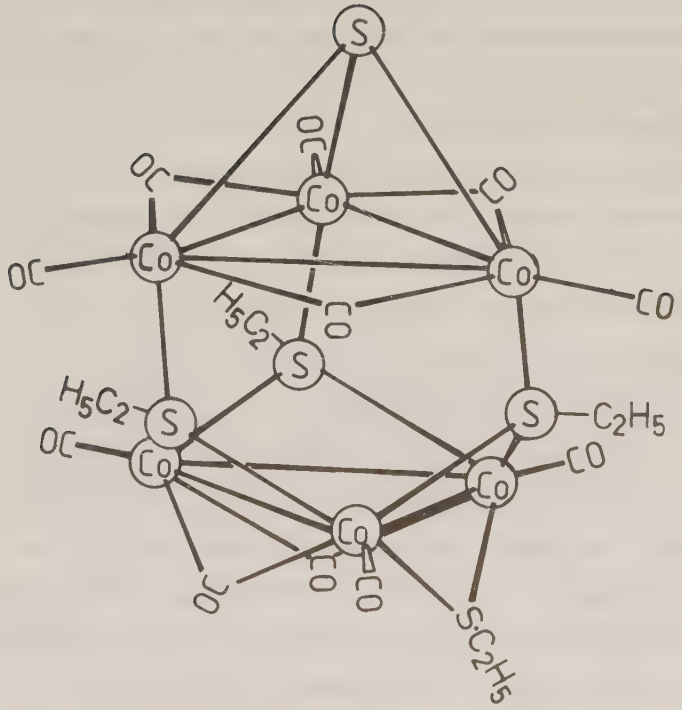


Abb. 7: $SCo_6(CO)_{11}(SC_2H_5)_4$, Struktur

Weitere Beispiele für Metallcarbonyl-Chalkogen-Komplexe sind $(CO)_9Co_3Se$ [56,57], $(CO)_9Co_2FeSe$ [56,57], $(CO)_9Co_2FeTe$ [56,57] und $(CO)_9Co_2FeS$ [51,58-60]. Ein Komplex $(CO)_9Co_3Te$ konnte nicht dargestellt werden, ebenso scheinen die Eisen-Chalkogen-Verbindungen $(CO)_9Fe_3E$ (E = Chalkogen) nicht existenzfähig zu sein. Dagegen sind Komplexe der Formel $(CO)_9Fe_3E_2$ (E = S, Se) bekannt [61,62]. Im allgemeinen sind die Metallcarbonyl-Chalkogen-Komplexe sehr viel weniger stabil als die Methylidin-

trikobaltnonacarbonylverbindungen. Dieser Sachverhalt läßt sich einigermaßen zwanglos anhand der Elektronenbilanz in solchen Systemen erklären. Folgt man dem Wade'schen Formalismus[13], so ergibt sich für $(CO)_9Co_3E$ (E = S, Se, Te) folgendes: Jede $Co(CO)_3$-Gruppe liefert zur Clusterbindung drei Elektronen; die Chalkogenatome werden als Vierelektronendonatoren angesehen. Dann stehen zur Bindung innerhalb des Clustergerüstes dreizehn Elektronen zur Verfügung, d. h. ein Elektron mehr als für eine auf der trigonalen Bipyramide basierende 'nido'-Struktur aus vier Atomen erforderlich ist. Das eine ungepaarte Elektron besetzt zwangsläufig ein antibindendes Orbital und wirkt dadurch destabilisierend. Ist jedoch ein Kobaltatom durch ein Eisenatom ersetzt, so erfüllt die Elektronenzahl wieder die Wade'schen Forderungen. In der Tat sind solche $(CO)_9Co_2FeE$ - Komplexe (E = S, Se, Te) stabiler als die Verbindungen $(CO)_9Co_3S(Se)$[63,64]. Auch die Nichtexistenz von $(CO)_9Fe_3S$ läßt sich recht einfach begründen: Die Elektronenzahl von zehn (je zwei Elektronen pro $Fe(CO)_3$-Gruppe und vier vom Schwefelatom) reicht zwar aus, um ein tetraedrisches 'closo'-System zu stabilisieren; in diesem Fall wären jedoch die tangential orientierten AOs so ungünstig ausgerichtet, daß keine Überlappung mehr zustande kommt. (Aus diesem Grunde sollte ein $(CO)_9Fe_3S^{2-}$-Anion stabil sein; eine Verbindung der Formel $H(CO)_9Fe_3SCH(CH_3)_2$ ist beschrieben[65]). Auch die Komplexe $(CO)_9Fe_3S_2(Se_2)$ besitzen keine geschlossene Käfigstruktur. Zwischen den drei Eisenatomen bestehen nur zwei Metall-Metall-Bindungen. Auch hier liegt der Grund in der Elektronenbilanz: Insgesamt ste-

hen hier zur Gerüstbildung 14 Elektronen zur Verfügung, d. h. sieben Elektronenpaare, was bei fünf Gerüstatomen zur 'nido'-Struktur führt.

Stabil sollten auch Kobaltcarbonylclusterkomplexe mit Vb-Elementen sein. Phosphor und seine Homologen fungieren als Dreielektronendonatoren, liefern also die 'richtige' Zahl von Elektronen, um Analoga der Methylidintrikobaltnonacarbonyl-Komplexe zu bilden, mehr noch: Vb-Element-Atome und $Co(CO)_3$-Gruppen sollten in einem Tetraedergerüst beliebig austauschbar sein. Tatsächlich führten intensive Untersuchungen [66-71] zu einer Reihe von Komplexen: $As_3Co(CO)_3$ [66], $As_2[Co(CO)_3]_2$ [67], $As[Co(CO)_3]_3$ [72], $[(CO)_8Co_3As]_3$ [73], $[(CO)_3Co]_2P_2$ [68], $(CO)_9Co_3P{=}S$ [68], $[(CO)_8Co_3P]_3$ [72] sowie ein oktaedrischer Komplex $Co_4(CO)_8(\mu_2\text{-}CO)_2(\mu_4\text{-}P(C_6H_5))_2$ [73]. Vom Arsen ist außerdem eine Verbindung mit Eisencarbonyl bekannt, die eine geschlossene trigonal-bipyramidale Struktur besitzt: $As_2Fe_3(CO)_9$ [74], Abb. 8.

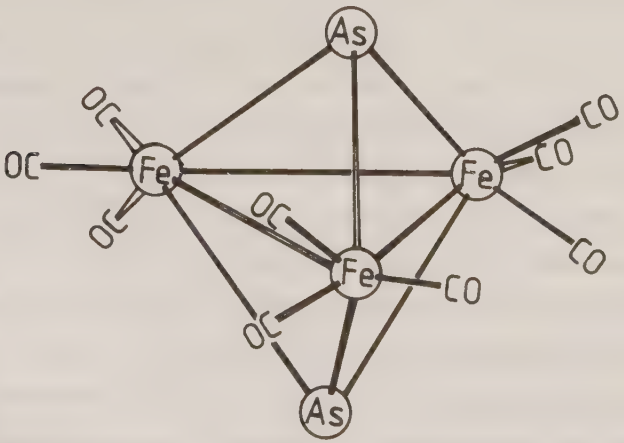


Abb. 8: $As_2Fe_3(CO)_9$, Struktur

Auch diese Struktur, durch Röntgenstrukturanalyse gesichert, erfüllt die Wade'schen Regeln. Dies gilt jedoch nicht für eine von G. Schmid und B. Stutte beschriebene Dimethylidin-trikobalthexacarbonyl-Verbindung[75], der nach der Wade'schen Zählweise nur neun Elektronen zur Gerüstbildung verbleiben. Für die Bildung eines trigonal-bipyramidalen geschlossenen Käfigmoleküls sind jedoch zwölf Elektronen erforderlich. (Es sind allerdings noch weitere Clustermoleküle bekannt, deren Elektronenzahl nicht mit den Wade'schen Regeln übereinstimmt[76,77].) Der Strukturvorschlag, Abb. 9, wurde aus analytischen und spektroskopischen Daten abgeleitet.

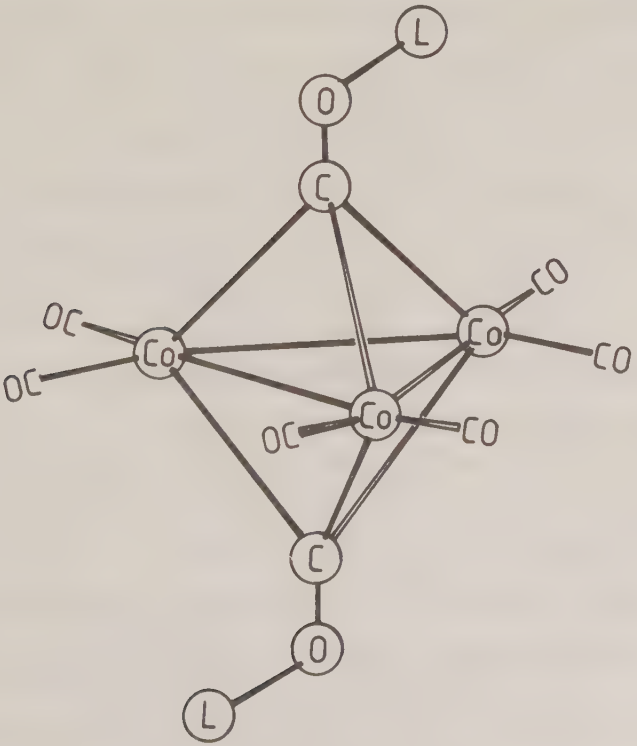


Abb.9: $(CO)_6Co_3[COBCl_2 \cdot N(C_2H_5)_3]_2$, Strukturvorschlag

L $= BCl_2 \cdot N(C_2H_5)_3$

Die Darstellung von Silylidin- und Germylidintrikobaltnonacarbonyl-Verbindungen bereitete lange Zeit große Schwierigkeiten, obwohl anzunehmen war, daß Cluster mit den Homologen des Kohlenstoffs nicht wesentlich instabiler sein sollten als die Verbindungen mit Kohlenstoff selbst. Allerdings neigen die als Ausgangsmaterialien verwendeten Si- und Ge-Halogenverbindungen aufgrund ihrer unvollständigen koordinativen Absättigung (KZ_{max} = 6) viel eher zu unkontrollierten Reaktionen. So wurde im Jahr 1961 über eine Si-haltige Clusterverbindung berichtet, die aus $Co_2(CO)_8$ und $Si(C_2H_3)_4$ entstanden sein sollte: $(CO)_9Co_3Si\text{-}CH{=}CH_2$[78,79]; andere Arbeitsgruppen konnten die Verbindung aber nicht reproduzieren[80]. Erst in jüngster Zeit gelang die Darstellung und eindeutige Charakterisierung eines Silylidintrikobaltnonacarbonyl-Komplexes durch G.Schmid et al.[81]. Im Einklang mit den Voraussagen bezüglich der Stabilität erwies sich der Cluster als hydrolysebeständig. Die analoge Germaniumverbindung wurde ebenfalls erhalten[82]: $(CO)_9Co_3Si(Ge)Co(CO)_4$. Die Germaniumverbindung erwies sich überraschenderweise als noch stabiler als die Siliciumverbindung. Über eine Germylidintrikobaltnonacarbonyl-Verbindung wurde schon 1970 berichtet: $(C_6H_5)GeCo_3(CO)_9$[80]. Eine von Ibewke und Newland beschriebene Stannylidintrikobaltnonacarbonyl-Verbindung $C_4H_9SnCo_3(CO)_9$[83] konnte dagegen nicht bestätigt werden[84,85]. Zinn und Blei zeigen nach anderen Untersuchungen keinerlei Tendenz zur Bildung heteronuclearer Cluster mit der $Co_3(CO)_9$-Gruppierung; es wurden immer nur Verbindungen mit isolierten $Co(CO)_4$-Gruppen aufgefunden[82,84-88]. Für diesen Sachverhalt dürften hauptsächlich sterische Gründe verantwortlich sein.

Ebenfalls konnten Bor, Aluminium und Gallium in Kobalt-Clustersysteme eingeführt werden. Von G. Schmid et al. wurde zum ersten Mal durch Umsetzung von $TlCo(CO)_4$ mit Bortribromid in Gegenwart von Triäthylamin $(CO)_9Co_3B{\cdot}N(C_2H_5)_3$ erhalten[43,44]. Aus analytischen, IR- und ^{11}B-NMR-Daten sowie einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung wurde der Strukturvorschlag Abb. 10 abgeleitet.

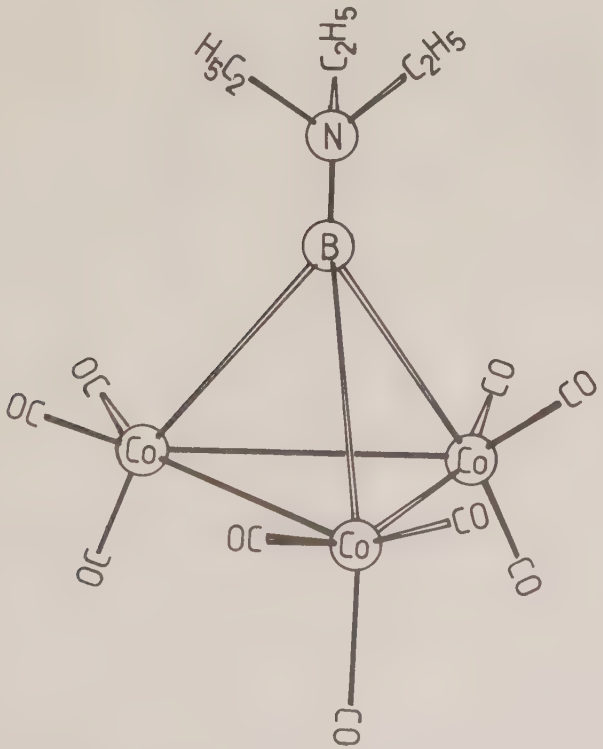


Abb. 10: $(CO)_9Co_3B{\cdot}N(C_2H_5)_3$, Strukturvorschlag

Über eine aluminiumhaltige Cluster-Verbindung wurde von K.E. Schwarzhans und Mitarbeitern berichtet[89]. Aus $NaCo(CO)_4$ und $AlCl_3$ erhielten sie $(CO)_9Co_3Al$, Abb.11.

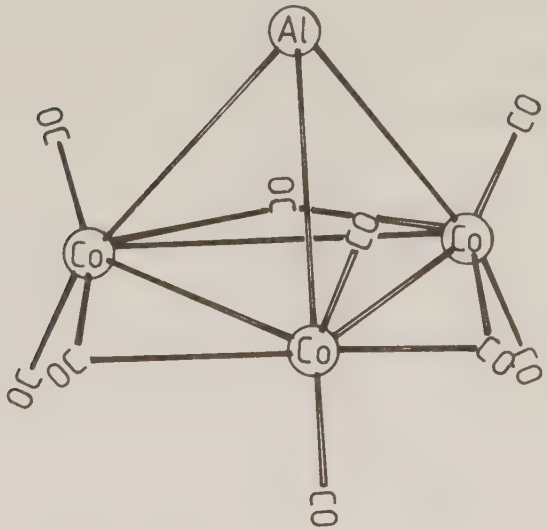


Abb. 11: $(CO)_9Co_3Al$, Strukturvorschlag

Bei der letztgenannten Verbindung fällt vor allem die Anwesenheit brückenfunktioneller CO-Gruppen auf. Eine Erklärung hierfür steht bislang noch aus.

Präparative Aspekte:

Um zu heteronuclearen Clustersystemen zu kommen, setzt man im allgemeinen Halogenverbindungen der Heteroelemente mit Metallcarbonylen oder mit Carbonylmetallat-Anionen um:

$$9\ Co_2(CO)_8 + 4\ CCl_4 \xrightarrow[C_6H_6/C_4H_8O]{60^\circ C} 4\ (CO)_9Co_3CCl + 6\ CoCl_2 + 36\ CO\uparrow \quad (1)$$

$$3\ NaCo(CO)_4 + CCl_4 \xrightarrow[C_4H_8O]{R.-T.} (CO)_9Co_3CCl + 3\ NaCl + 3\ CO\uparrow \quad (2)$$

$$Co(CO)_4^- + BBr_3 + N(C_2H_5)_3 \longrightarrow (CO)_9Co_3B{\cdot}N(C_2H_5)_3 + 3\ Br^- + 3\ CO\uparrow \quad [44] \quad (3)$$

$$4\ NaCo(CO)_4 + SiJ_4 \xrightarrow[n\text{-}C_6H_{14}]{50^\circ C,\ 14\ d,\ h\nu} (CO)_9Co_3SiCo(CO)_4 + 3\ CO\uparrow + 4\ NaJ \quad [81] \quad (4)$$

$$3\ NaCo(CO)_4 + (Br_3)Cl_3P{=}S \xrightarrow{C_4H_8O} (CO)_9Co_3P{=}S + 3\ NaCl(Br) + CO\uparrow \quad [68] \quad (5)$$

$$3\ Na\ Co(CO)_4 + AlCl_3 \xrightarrow[C_6H_6]{R.-T.,\ 2\ h} (CO)_9Co_3Al + 3\ NaCl + 3\ CO\uparrow \quad [89] \quad (6)$$

In Einzelfällen kann man Clustersysteme auch durch Umsetzung von Metallcarbonylen mit Elementen erhalten, z.B. Gleichung 7:

$$3\ Co_2(CO)_8 + 2\ S \longrightarrow 2\ (CO)_9Co_3S + 6\ CO\uparrow \quad [50] \quad (7)$$

1.3. Die Käfigverbindungen des Bors

Die Tendenz des Bors, Moleküle mit Käfigstruktur zu bilden, wird schon am elementaren Bor selbst deutlich, dessen bestimmendes Strukturelement die ikosaedrische B_{12}-Einheit ist. Dieses Verhalten des Bors hat seine Ursache in seiner Elektronenkonfiguration $2s^2 2p^1$. Sie erlaubt es dem Bor nicht, wie Kohlenstoff Kettenmoleküle zu bilden, sondern zwingt das Bor dazu, durch Ausbildung von Mehrzentrenbindungen Edelgaskonfiguration zu erreichen. Diesem Zwang entspricht die Bildung von Käfigmolekülen. Demgemäß bilden auch die höheren Borane und ihre Derivate Moleküle mit polyedrischen Strukturen. Das Interesse an den Polyboranen und ihren vielfältigen Derivaten hat in den letzten Jahren sehr stark zugenommen, sowohl was theoretisch-strukturelle Aspekte betrifft als auch präparativ-chemische.

Chemisch lassen sich die Borwasserstoffverbindungen in vier Gruppen einteilen:

1. Binäre Polyborane
2. Von den binären Polyboranen abgeleitete salzartige Verbindungen
3. Hauptgruppenelementsubstituierte Polyborane, also etwa Carborane, Thiaborane, Phosphaborane etc.
4. Metallverbindungen mit Polyboranen und Heteropolyboranen

1.3.1. Binäre Polyborane

Die Chemie der Polyborane wurde zuerst von A. Stock eingehend untersucht[1]. Inzwischen wurden von verschiedenen Autoren zusammenfassende Darstellungen gegeben, die den Stand der Forschung bis etwa 1973 wiederspiegeln [3 - 5]. Die binären Polyborane gehören - bis auf zwei Ausnahmen - zwei Reihen an: B_nH_{n+4} (n = 2,5,6,8,10,18) mit 'nido'-Struktur und B_nH_{n+6} (n = 4,5,6,9,10,13 [90]) mit 'arachno'-Struktur. Die Ausnahmen sind B_8H_{18} ($\hat{=}$ $[B_4H_9]_2$) [91] und das hochkondensierte $B_{20}H_{16}$, das Lipscomb und Muetterties unabhängig voneinander im Jahre 1963 entdeckten [92,93]. Kennzeichnend für die Borwasserstoffe ist ihre relativ große chemische Unbeständigkeit, die in der Verknüpfung der Atome durch Mehrzentrenbindungen ihre unmittelbare Ursache hat; jedoch nimmt die Stabilität nach den höheren Boranen hin stark zu: während z.B. Diboran(6) selbstentzündlich ist und schon bei Raumtemperatur langsam hydrolysiert wird, läßt sich Dekaboran(14) ohne weiteres an der Luft handhaben und ist gegen Hydrolyse auch bei erhöhter Temperatur ziemlich beständig.

1.3.2. Von Polyboranen abgeleitete salzartige Verbindungen

Die meisten Polyborane sind schwache Protonensäuren. Behandelt man sie mit starken Basen, z.B. H^- oder R^- (= Alkyl) so werden sie deprotoniert zu Polyboranat-Anionen, die mit Tetraalkylammoniumkationen relativ stabile salzartige Verbindungen bilden. Höhere Borane lassen sich z.T. auch mit Hydroxidionen deprotonieren, so entsteht bei Umsetzung von Kaliumhy-

droxid mit Dekaboran(14) in Tetrahydrofuran-Lösung $KB_{10}H_{13}$, Gl.8 [94]

$$B_{10}H_{14} + KOH \xrightarrow[C_4H_8O]{-\ 20^{\circ}C} KB_{10}H_{13} + H_2O \qquad (8)$$

Beim Dekaboran gelingt durch Verwendung sehr starker Basen wie H^- sogar die Deprotonierung zum Dianion $B_{10}H_{12}^{2-}$ [95].

1.3.3. Heteropolyborane

Die Einführung von Atomen weiterer Elemente in Polyboranmoleküle führt zur großen Gruppe der Heteropolyborane. Diese Gruppe von Verbindungen erlangte schnell großes Interesse sowohl unter präparativen als auch unter strukturell-theoretischen Aspekten. Unter den hauptgruppenelementsubstituierten Polyboranen sind besonders die Carborane hervorzuheben. Zur Chemie und Struktur der Carborane sei auf Übersichtsarbeiten und Monographien hingewiesen [4 - 7].

Mit folgenden weiteren Hauptgruppenelementen wurden Heteropolyborane dargestellt, Tab. 2 (S.25):

Element	Beispiele
S	$B_{10}SH_{12}$ [96]
Se	$B_{10}SeH_{12}$ [97], $[B_{10}SeH_{10}]^{2-}$ [97]
Te	$B_{10}TeH_{12}$ [97], $[B_{10}TeH_{10}]^{2-}$ [97]
P	$B_{10}CPH_{11}$ [98, 99], $[B_9CPH_{10}]^{2-}$ [99]
As	$B_{10}CAsH_{11}$ [100], $[B_9CAsH_{10}]^{2-}$ [100]
Sb	$B_{10}CSbH_{11}$ [100], $[B_9CSbH_{10}]^{2-}$ [100]
Si	μ-$R_3MB_5H_8$ (R = H, CH_3, C_2H_5, Halogen, M = Si, Ge, Sn, Pb) [101-103]
	μ,μ'-$H_2Si(C_2B_4H_7)_2$ [104,105]
	μ-$(CH_3)_3SiC_2(CH_3)_2B_4H_5$ [106,107]
Ge	$CH_3GeB_{10}CH_{11}$ [100], $[GeCB_{10}H_{11}]^-$ [100]
	$GeB_9C_2H_{11}$ [108,109]
Sn	$SnB_9C_2H_{11}$ [108,109]
Pb	$PbB_9C_2H_{11}$ [108,109]
Al	$AlB_9C_2H_{12}R_2$ (R = CH_3, C_2H_5) [110-112]
	$AlB_9C_2H_{11}R$ [110,112]
Ga	$GaB_9C_2H_{12}R_2$ (R = CH_3, C_2H_5) [110-112
	$GaB_9C_2H_{11}R$ [110,112
Be	$BeB_9C_2H_{11}$ [113,114]

Tab. 2: Heteropolyborane

1.3.4. Übergangsmetallderivate von Heteropolyboranen und Polyboranen

Diese Verbindungsgruppe ist die weitaus umfangreichste aus der Menge der Boranderivate. Besonders die Chemie der Me-

tall-Carboran-Komplexe ist sehr intensiv untersucht worden; Dabei fand man eine Vielzahl von Strukturtypen [8]. Aus der großen Zahl bekannter Verbindungen sollen hier nur einige strukturell besonders interessante Vertreter vorgestellt werden :

Zu den ältesten Metall-Carboran-Komplexen gehören die Metall-Dicarbollyl- und die Metall-Monocarbollyl-Verbindungen. Der hier als Beispiel angeführte Eisen-bis-(dicarbollyl)-Komplex ist die älteste bekannte derartige Verbindung[115]. Der Komplex $[(\eta^5\text{-}1,2\text{-}B_9C_2H_{11})_2Fe]^-$ wurde durch Reaktion von Fe^{2+}-Ionen mit Dicarbollid-Ionen und anschließender Oxidation durch Luftsauerstoff erhalten, Abb. 12:

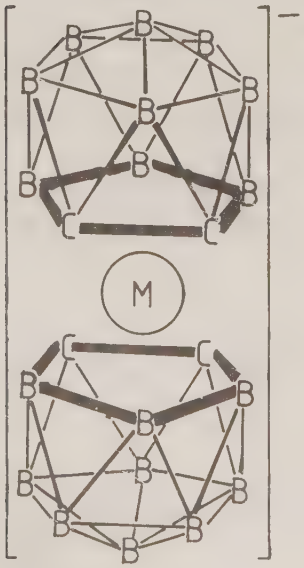


Abb.12: Struktur der Bis-(dicarbollyl)-Komplexe $[(\eta^5\text{-}1,2\text{-}C_2B_9H_{11})_2M]^-$ (M = Fe, Ru, Os)

Besonders der Eisen(III)-Komplex erwies sich als erstaunlich stabil sowohl gegen starke Säuren und Basen als auch gegen Temperaturen bis 300°C. Ein weiterer Vertreter der Bis-(dicarbollyl)-Komplexe ist das $[(\eta^5\text{-}C_2B_9H_{11})_2Cr]^-$ [116]. Nah verwandt mit dem Eisen(III)-bis-(dicarbollyl)-Komplex ist das Cyclopentadienyldicarbollyleisen(III), ein neutraler Komplex, der durch Umsetzung von Natriumcyclopentadienid und Natriumdicarbollid mit Eisen(II)chlorid in Tetrahydrofuran und anschließende Oxidation durch Luftsauerstoff erhalten werden kann, nach Gl. 9:

$$C_5H_5^- + [1,2\text{-}C_2B_9H_{11}]^{2-} + FeCl_2 \xrightarrow{C_4H_8O} (\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(1,2\text{-}C_2B_9H_{11})^- + 2\ Cl^- \qquad (9a)$$

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(1,2\text{-}C_2B_9H_{11})]^- \xrightarrow{O_2} (\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(1,2\text{-}C_2B_9H_{11}) \qquad (9b)$$

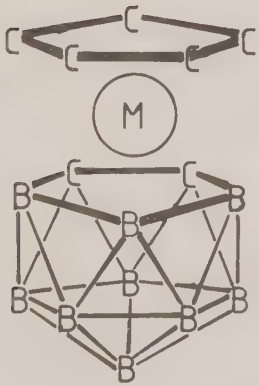


Abb. 13: $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(1,2\text{-}B_9C_2H_{11})$, Struktur

Gerade das letzte Beispiel zeigt, daß hier unter strukturellem Aspekt zwei Betrachtungsweisen möglich sind. Geht man von der Käfigstruktur des Carborans aus, so handelt es sich bei den angeführten Komplexen um Metallacarborane mit geschlossener ('closo'-) Struktur. Andererseits haben Untersuchungen über die Elektronenstruktur solcher Komplexe ergeben, daß sie zur großen Gruppe der 'Sandwich'-Verbindungen gehören: die elektronischen Verhältnisse in dem ringförmigen, am Metall koordinierten B_3C_2-Fragment des Carboran-Liganden sind sehr ähnlich denen in aromatischen Molekülen, speziell im $C_5H_5^-$-Anion. Daß sich die Metall-π-Komplexe mit cyclischen Liganden wiederum als Clusterverbindungen auffassen lassen, hat. K. Wade gezeigt[13]. Entsprechend gehören auch Komplexe wie $(\eta^5\text{-}2\text{-}CH_3\text{-}C_3B_3H_5)Mn(CO)_3$[117], $(\eta^5\text{-}B_4C_2H_6)Fe(CO)_3$[118] und $(\eta^5\text{-}B_3C_2H_7)Fe(CO)_3$[118] sowie die 'Tripeldecker-Sandwich'-Komplexe $[(\eta^5\text{-}1,7)\text{-}2,4\text{-}B_3C_2H_5]Co_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ und $[(\eta^5\text{-}1,7)\text{-}2,3\text{-}B_3C_5H_5]Co_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$[119] zu dieser Gruppe von Verbindungen, Abbn. 14 - 18; (die beiden letzteren sind isostrukturell mit $[Ni_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3]^+$ [120]).

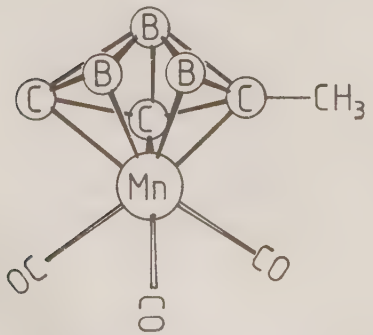


Abb. 14:

$(\eta^5\text{-}2\text{-}CH_3\text{-}C_3B_3H_5)Mn(CO)_3$, Struktur

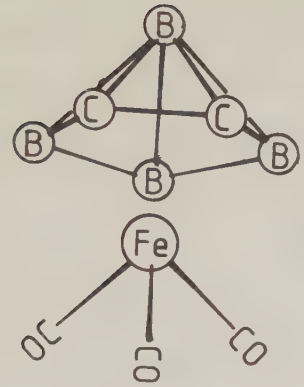


Abb. 15: $(\eta^5\text{-}B_4C_2H_6)Fe(CO)_3$, Struktur

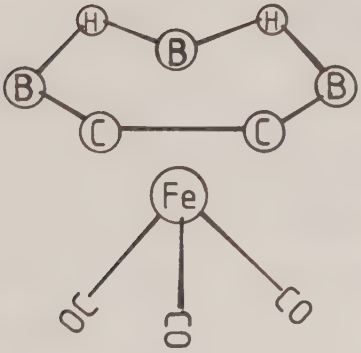


Abb. 16: $(\eta^5\text{-}B_3C_2H_7)Fe(CO)_3$, Struktur

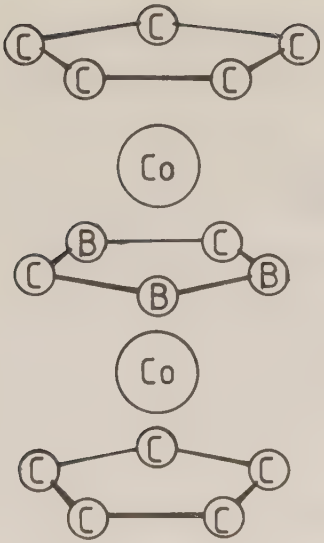


Abb.17:

$[(\eta^5\text{-}1,7)\text{-}2,4\text{-}B_3C_2H_5]Co_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$,

Struktur

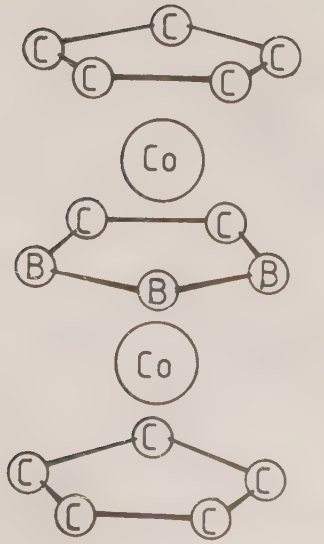


Abb. 18:

$[(\eta^5\text{-}1,7)\text{-}2,3\text{-}B_3C_2H_5]Co_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$,

Struktur

Einen weiteren interessanten Strukturtyp stellen die von Grimes et al. dargestellten Eisen-tetracarbadodekaboran-Komplexe dar. Von den beschriebenen Verbindungen der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe]_2(CH_3)_4C_4B_8H_8$ existieren mehrere Isomere, davon sollen zwei 'closo'-Struktur besitzen (hexagonales Antiprisma mit zwei Kappen)[121].

Von besonderem Interesse für diese Arbeit waren Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten der binären - sowohl der neutralen als auch der anionischen - Polyborane, sowie die Eigenschaften der gebildeten Komplexe. Die Entdeckung der ersten Übergangsmetallboranate geht auf Arbeiten von Hoekstra und Katz aus dem Jahr 1948 zurück[122]. Die seinerzeit dargestellten Verbindungen waren $Hf(BH_4)_4$, $Zr(BH_4)_4$, $Ti(BH_4)_3$ und $Th(BH_4)_4$. Etwa zu der gleichen Zeit stellten Schlesinger und Brown $U(BH_4)_4$ dar[123]. Von diesen einfachen Metallboranaten wandte sich das Interesse sehr schnell der Untersuchung von Metall-Polyboran-Komplexen zu. Vor allem seit der Entdeckung der Metall-Carboran-Komplexe wurde die Forschung auf diesem Gebiet unter dem Aspekt möglicher struktureller Übereinstimmungen zwischen beiden Komplextypen sehr intensiviert. So war die Existenzfähigkeit von Closo-Metalla-Polyboranen lange Zeit fraglich, obwohl das Problem recht eingehend untersucht wurde [124].

Erst im Jahr 1973 gelang Miller und Grimes die Darstellung eines Closo-Metalla-Polyborans, des 1,2-Bis-(η^5-cyclopentadienylkobalta)-hexahydro-closo-hexaborans[125]. Weitere zwei Jahre dauerte es, bis Hawthorne und Mitarbeiter über zwei

ikosaedrische Metall-Polyborankomplexe berichteten: das 1-(η^5-cyclopentadienylnickela)-undekahydro-closo-dodekaboran-Anion und das 1,2-Bis-(η^5-cyclopentadienylnickela)-dekahydro-closo-dodekaboran, Abb. 19[126], das damit das erste 'zweifach metallierte' Dekaboran ist.

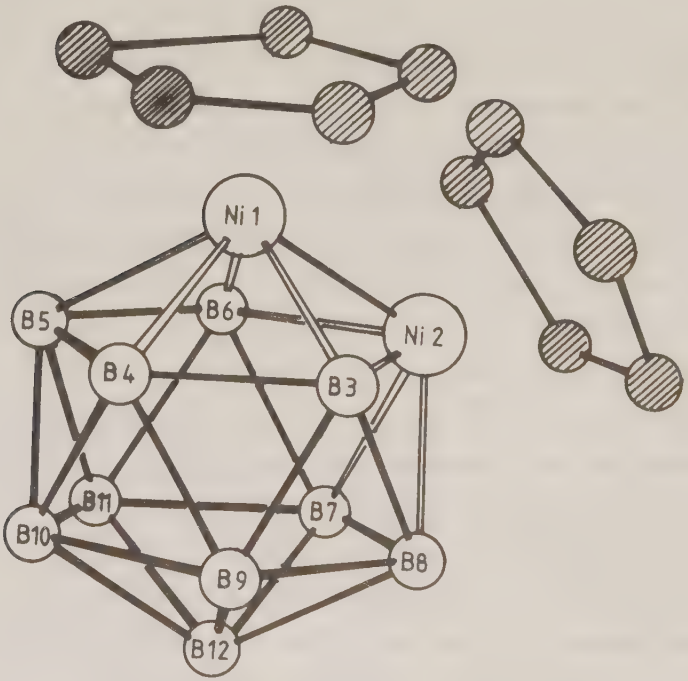


Abb. 19: $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni]_2B_{10}H_{10}$, Struktur

Beide sind formal vom $B_{12}H_{12}^{2-}$-Anion abgeleitet. 1,2-$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni]_2B_{10}H_{10}$ ist isoelektronisch und isostrukturell mit dem Kobaltacarboran 1,2-$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co]_2$-5,7-$C_2B_8H_{10}$ [127]. Auch die Versuche zur 'mehrfachen Metallierung' kleinerer Boranmoleküle gelangen in neuerer Zeit, z. B. wurden

die Verbindungen $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)]_3Co_3B_5H_5$ und $C_5H_{11}B_5H_4[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)]_3$ [128] beschrieben. Keine geschlossenen Käfigstrukturen wurden bislang bei Umsetzung von Dekaboranat-Anionen - $B_{10}H_{13}^-$ und $B_{10}H_{12}^{2-}$ - mit komplexen Metallhalogeniden erhalten. So entsteht aus $NaB_{10}H_{13}$ und $(CH_3)_3SnCl$ $B_{10}H_{12}Sn(CH_3)_2$ [129], Verbindungen des Typs $[R_4E]_2[M(B_{10}H_{12})_2]$ (R = CH_3, E = N; R = C_4H_9, H, E = P; M = Co, Ni, Pd, Pt) lassen sich durch Umsetzung der Metallhalogenide mit $NaB_{10}H_{13}$ oder $Cs_2B_{10}H_{12}$ darstellen [130,131]. Die Struktur des Bis-(dekaboranato)-metallat-Anions zeigt Abb. 20.

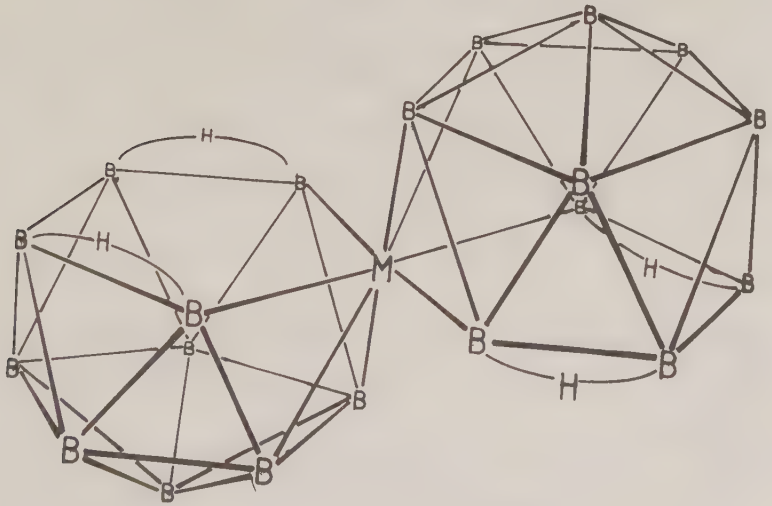


Abb. 20: Struktur des Anions $[M(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$
(M = Co, Ni, Pd, Pt)

Verbindungen des Typs $M(B_{10}H_{12})L_2$ (L = $P(C_6H_5)_3$, $P(C_2H_5)_3$, $P(C_4H_9)_3$; L_2 = $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$ (TPE), M = Pd, Pt)

besitzen die Struktur eines 11-eckigen Ikosaederfragments; Sie werden aus L_2MCl_2 und $NaB_{10}H_{13}$ dargestellt[131]. Zu dem gleichen Strukturtyp gehören die Anionen $[M(B_{10}H_{12})L_3]^-$ (M = Co, Rh, Ir; L = CO, $P(C_6H_5)_3$)[131]. Noch nicht ganz klar ist die Struktur des Zinkdekaboranats $ZnB_{10}H_{12}\cdot nS$ ($1 \leq n \leq 2$; S = $(H_5C_2)_2O$, C_4H_8O). Unzutreffend dürfte jedoch der von Greenwood und Travers[132] angegebene Strukturvorschlag sein; danach soll das Zinkatom die Boratome 6 und 9 im $B_{10}H_{12}$-Käfig verbrücken, also etwa im Zentrum der offenen sechseckigen Fläche des Ikosaederfragments $B_{10}H_{12}^{2-}$ stehen. Nach anderen Untersuchungen[131] ist wahrscheinlicher, daß das Zinkatom die elfte Ecke eines 11-eckigen Ikosaederfragments besetzt. Die dem Zn $B_{10}H_{12}\cdot nS$ entsprechende Cd-Verbindung ist dimer[133]: Durch Umsetzung von $ZnB_{10}H_{12}\cdot nS$ mit Ammonium- oder Phosphoniumhalogeniden entsteht das Anion $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$, dessen Struktur Abb. 21 zeigt[134].

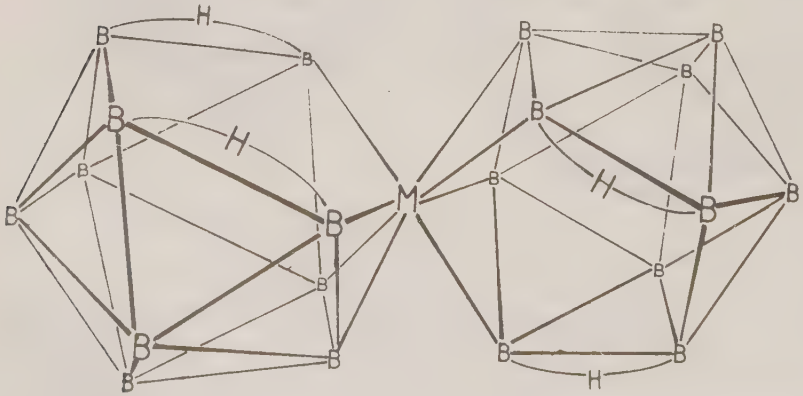


Abb.21: Struktur des Anions $[M(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$
(M = Zn, Cd, Hg)

Ungewöhnliche Bindungsverhältnisse liegen in den Komplexen $HMn_3(CO)_{10}B_2H_6$ [135], Abb.22, und $[(CH_3)_2PC_6H_5]_2PtB_3H_7$ [136], Abb.23 , vor. Die Manganverbindung entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion von Dekacarbonyldimangan mit Natriumboranat. Ihre Struktur zeichnet sich dadurch aus, daß sämtliche Wasserstoffatome verbrückende Funktion haben.

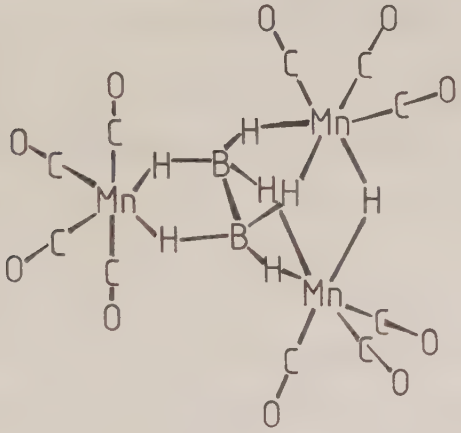


Abb. 22: $HMn_3(CO)_{10}B_2H_6$, Struktur

Die Manganverbindung ist strukturell verwandt mit Triborankomplexen wie $[M(CO)_4B_3H_8]^-$ (M = Cr, Mo, W) [137], Abb. 23.

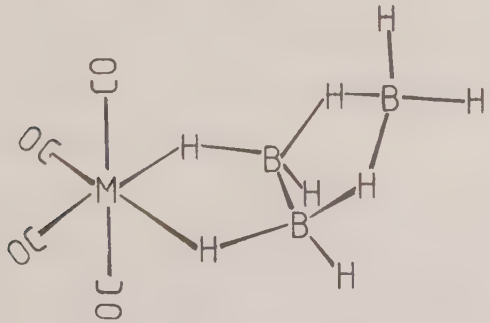


Abb. 23: Struktur der Anionen $[(CO)_4MB_3H_8]^-$ (M = Cr, Mo,W)

In dem Platin-Triboran-Komplex $[(CH_3)_2PC_6H_5]_2PtB_3H_7$[136], Abb. 24, liegt ein Analoges der Metall-π-Allyl-Komplexe vor.

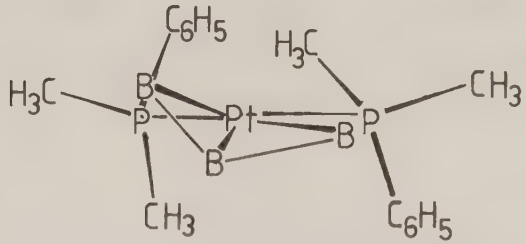


Abb. 24: Struktur des Pt-Triboran-Komplexes $[(CH_3)_2PC_6H_5]_2PtB_3H_7$

2. Aufgabenstellung

Zwar machen die eingangs angestellten theoretischen Betrachtungen Voraussagen über die Struktur und die Existenzfähigkeit neuer Clustersysteme möglich, jedoch werden auch die Grenzen der aufgeführten Theorie deutlich[76,77,138-140]. Daher erschien es lohnend, das Problem der Darstellung neuer Clustersysteme auf präparativem Wege anzugehen. Die in der Einleitung nur angedeutete Vielfalt bereits existierender Clusterverbindungen läßt dieses Vorhaben ebenfalls als sinnvoll erscheinen.

So sollte einmal versucht werden, durch Einwirkung von Diboran auf Metallcarbonyle unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu Clusterverbindungen zu gelangen. Eine Umsetzung von Diboran mit Dodekacarbonyltetrakobalt[141] deutete darauf hin, daß die Synthese neuer Verbindungen auf diesem Wege möglich sein sollte. Auf die prinzipielle Reaktionsbereitschaft der Metallcarbonyle[9,10] (u. a. ihre thermische Instabilität) und der Borwasserstoffe wurde bereits hingewiesen. Ebenso sollte die Tendenz von Atomen der Ib-Elemente, Clustermoleküle zu bilden[142-155], genutzt werden, um durch Umsetzung mit Diboran möglicherweise borhaltige neue Clusterkomplexe darzustellen.

Die Versuche zur Darstellung von Metall-Dekaboran-Komplexen wurden einmal angeregt durch die Darstellung von Ti-, Zr- und Hf-Carboran-Komplexen durch Hawthorne et al.[156-159]. Zum anderen erschien es lohnend, die Darstellung weiterer

möglichst 'mehrfach metallierter' closo-Metallaborane zu versuchen. Zu diesem Zweck sollte von möglichst einfachen und relativ milden Reaktionen, in diesem Fall der Umsetzung von komplexen Metallhalogeniden mit Alkalidekaboranaten, ausgegangen werden, in denen der Reaktionsverlauf wesentlich von der Ausfällung der in organischen Solvenzien unlöslichen Alkalihalogenide bestimmt werden sollte, also etwa nach Gl. 10:

$$L_xMX_2 + 2\ Na_2B_{10}H_{12} \longrightarrow (L_xM)_2B_{10}H_{12} + 2\ NaX \qquad (10)$$

(X = Halogen, L = Ligand, M = Übergangsmetall)

B. Darstellung der Ergebnisse

1. Umsetzung von Metallcarbonylen mit Diboran(6)

Da die Umsetzung von Dodekacarbonyltetrakobalt mit Diboran(6) in Benzol bei erhöhter Temperatur zur Bildung einer neuen Komplexverbindung führte[141], wurde dieses Verfahren auch auf andere Metallcarbonyle angewandt. Daneben wurden Umsetzungen von Metallcarbonylen mit Diboran(6) auch unter erhöhtem Druck bei Raumtemperatur im Autoklaven durchgeführt. Auch bei dieser Methode fanden die Umsetzungen in benzolischer Lösung und in jedem Fall mit einem großen Überschuß von Diboran(6) statt.

1.1. Reaktionen von Kobaltcarbonylen mit Diboran(6)

1.1.1. Darstellung und Eigenschaften von $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$

Das schon früher[141] beschriebene $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$ wurde durch Reaktion von Dodekacarbonyltetrakobalt mit Diboran(6) erhalten. Dazu leitete man Diboran(6) durch eine benzolische Lösung von $Co_4(CO)_{12}$, wobei die Temperatur der Reaktionslösung konstant 70°C betrug. Die Reaktion lieferte den genannten Komplex als dunkelbraunes bis schwarzes pyrophores Pulver. Die Analysendaten ergaben die Formel $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$. Der Komplex ist in den meisten organischen Solvenzien schwer- bis unlöslich, außer in Aceton und Tetrahydrofuran; beim Auflösen in Tetrahydrofuran konnte man gelegentlich eine Polyme-

risation des Lösemittels beobachten. Die Substanz hat keinen definierten Schmelzpunkt, auch treten beim Erhitzen bis zu 200°C keine sichtbaren Anzeichen von Zersetzung auf.

Von den üblichen spektroskopischen Methoden war nur die Infrarotspektroskopie anwendbar. Für ^{1}H-NMR- und ^{11}B-NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten keine ausreichend konzentrierten Lösungen hergestellt werden. Massenspektroskopische Untersuchungen waren nicht möglich, weil dazu die Handhabung der Substanz ausschließlich unter Inertgas erforderlich gewesen wäre; die technischen Einrichtungen waren nicht vorhanden. Da die Verbindung $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$ in keinem Fall kristallin anfiel, wurde auch die Anwendung röntgenographischer Methoden vereitelt.

Das IR-Spektrum, Abb.25, ist relativ bandenarm, die Absorptionsbanden sind breit und unstrukturiert.

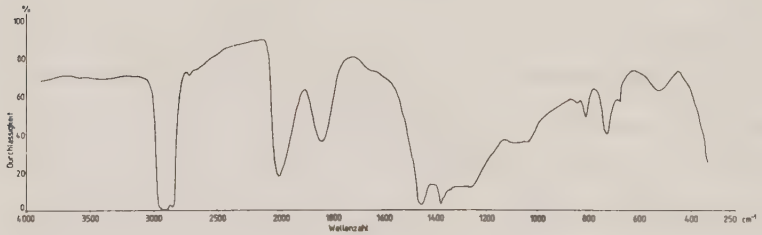


Abb. 25: IR-Spektrum von $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$,
Nujol-Verreibung, KBr-Platten

Am stärksten sind die beiden Banden im $\nu(CO)$-Bereich, von denen die Bande bei 2010 cm^{-1} den CO-Valenzschwingungen

terminaler CO-Gruppen zuzuordnen ist, die Bande bei 1840 cm^{-1} den CO-Valenzschwingungen brückenfunktioneller CO-Gruppen. Im Vergleich zum IR-Spektrum des Dodekacarbonyltetrakobalts, Abb. 26, sind die ν(CO)-Banden um 10 cm^{-1} bzw. 20 cm^{-1} langwellig verschoben.

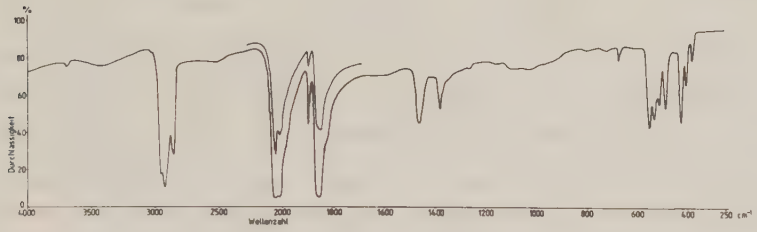


Abb. 26: IR-Spektrum von $Co_4(CO)_{12}$,
Nujol-Verreibung, CsJ-Platten

Die sackartig verbreiterte Bande bei 1260 cm^{-1} deutet auf das Vorliegen oxidischer Verunreinigungen - wahrscheinlich Oxidationsprodukte des Bors - hin, zumal sie bei Spektren verschiedener Proben in unterschiedlicher Intensität auftrat. Drei sehr schwache Banden bei 1060 cm^{-1}, 810 cm^{-1} und 720 cm^{-1} sind nicht zuzuordnen. Am überraschendsten ist die Tatsache, daß die nach der Formel $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$ zu erwartenden Banden für ν(BH)-Schwingungen fehlen. Solche Absorptionsbanden für terminale BH-Valenzschwingungen erscheinen gewöhnlich im Bereich von 2600 cm^{-1} - 2400 cm^{-1} [160] (cf. auch Abschn. B 2.). Ob in dem Komplex brückenfunktionelle Wasserstoffatome vorkommen, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Absorptionsbanden für B-H-B- oder B-H-Metall-Brückenbindungen

lassen sich im IR-Spektrum nicht immer beobachten[161]; meist sind solche Absorptionsbanden deulich schwächer als $\nu(BH)_{term}$-Absorptionen. Im vorliegenden kommt die Möglichkeit der Verdeckung durch $\nu(CO)$-Banden hinzu.(B-H-Metall-Brücken-schwingungen absorbieren im allgemeinen im Bereich von 2200 cm^{-1} - ca. 1800 cm^{-1} [162,163], in einzelnen Fällen bis zu ca. 1300 cm^{-1} [164].) Aus den vorliegenden Analysen- und spektroskopischen Daten läßt sich ein sinnvoller Strukturvorschlag nicht ableiten (am plausibelsten erscheint noch die Annahme, daß Ähnlichkeiten mit Metall-Pentaboran-Komplexen bestehen[165]). Sicher ist allerdings, daß es sich bei $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$ um eine einheitliche Substanz handelt, da die Analysen verschiedener Präparate - innerhalb einer gewissen statistischen Streuung - gleiche Werte lieferten.

Bei den chemischen Eigenschaften des $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$ fällt der lewis-acide Charakter des Komplexes auf. So konnte nach Umsetzung mit Triäthylamin ein 1:1-Addukt isoliert und durch Elementaranalyse charakterisier werden. Die Assoziation mit Basen wirkt sich im IR-Spektrum in einer langwelligen Verschiebung der $\nu(CO)$-Banden aus, Abb. 27; auch im IR-Spektrum einer acetonischen Lösung sind die $\nu(CO)$-Banden langwellig verschoben, Abb. 28. Aus acetonischer Lösung läßt sich der Komplex unzersetzt zurückgewinnen , Abb. 29, was ebenfalls für die Einheitlichkeit und relativ große Stabilität der Verbindung spricht.

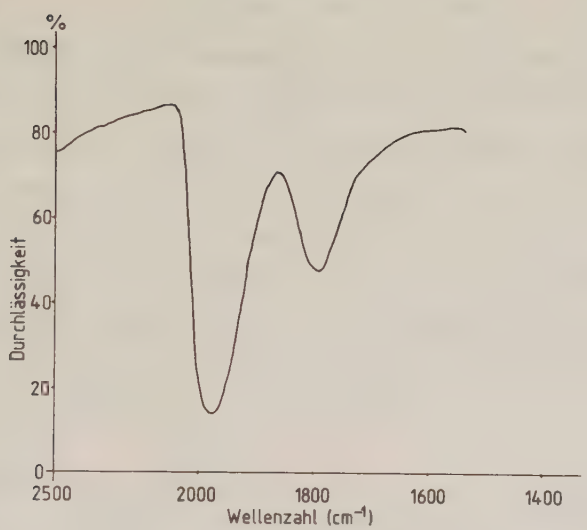


Abb. 27: IR-Spektrum des Triäthylaminaddukts $Co_3(CO)_7B_5H_{10}\cdot N(C_2H_5)_3$, Ausschnitt, Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten

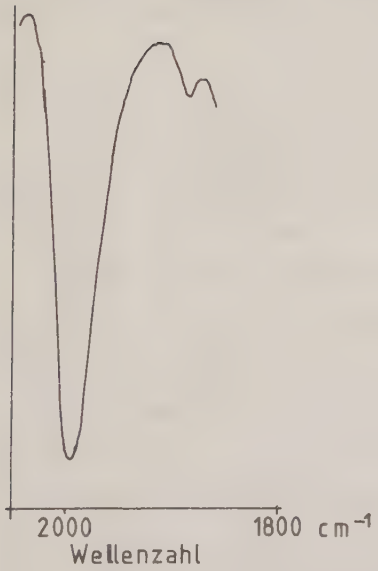


Abb.28:

ν(CO)-Bande von $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$ in acetonischer Lösung, KBr-Küvette 0,1 mm

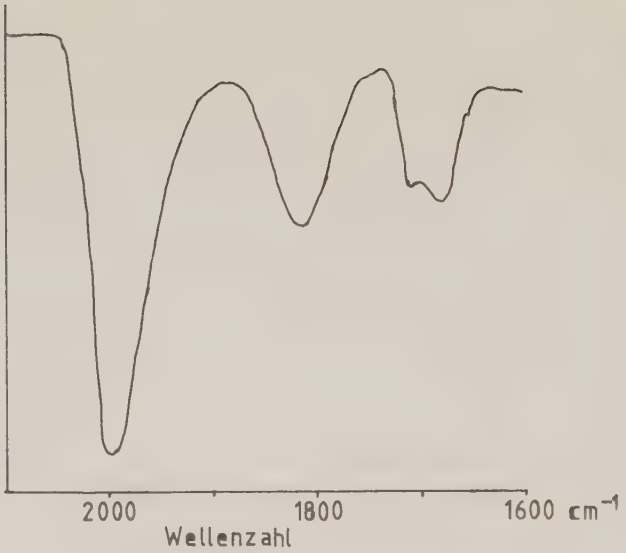


Abb. 29: IR-Spektrum einer durch Eindampfen einer acetonischen Lösung gewonnenen Substanzprobe von $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$, Ausschnitt, Nujol-Verreibung, KBr-Platten

1.1.2. Darstellung und Eigenschaften von $Co_6(CO)_{18}B$

Die Umsetzung von Oktacarbonyldikobalt mit Diboran(6) wurde bei Raumtemperatur im Autoklaven durchgeführt. Diese Methode war der in Abschn. 1.1.1. angegebenen vorzuziehen, weil $Co_2(CO)_8$ sich bei erhöhter Temperatur (ab ca. 50°C) zu $Co_4(CO)_{12}$ zersetzt und infolgedessen im Endeffekt nur eine Reaktion zwischen $Co_4(CO)_{12}$ und Diboran zu beobachten wäre. Daher wird der Versuch so durchgeführt, daß man eine benzolische Lösung von $Co_2(CO)_8$ im Autoklaven vorlegt, einfriert und B_2H_6 im Überschuß aufkondensiert. Dann läßt man auftauen und mehrere Tage reagieren. Eindampfen der Reaktionslösung, Versetzen mit Petroläther, Abfritten und Trocknen im Vakuum

liefert in geringer Ausbeute eine violette pulvrige bis feinstkristalline Substanz, die sich - wie auch $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$ - bei Luftzutritt als pyrophor erweist. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Abkühlen und längeres Stehenlassen bei ca. -20^oC noch eine geringe Menge des Produkts in Form von größeren (bis 1mm) Kristallen gewinnen. Diese Kristalle sind weit weniger luftempfimdlich als die pulvrige Fraktion. Elementaranalysen (C, H, B, Co) und eine gasvolumetrische CO-Bestimmung nach der Töpler-Methode führten zur Aufstellung der Summenformel $Co_6(CO)_{18}B$.

Spektroskopische Befunde:

Das IR-Spektrum der Verbindung ist in Abb. 30 dargestellt. Es zeigt im ν(CO)-Bereich wenigstens sechs Banden für terminal gebundene CO-Gruppen bei 2108 cm^{-1}, 2062 cm^{-1}, 2055 cm^{-1}, 2030 cm^{-1} und 1993 cm^{-1} sowie drei Banden mittlerer Intensität bei 1879 cm^{-1}, 1866 cm^{-1} und 1858 cm^{-1}, die aus der Anwesenheit brückenständiger Carbonylgruppen resultieren können. Lagen und Intensitäten sämtlicher Banden des Spektrums sind nachstehend aufgelistet, Tab. 3.

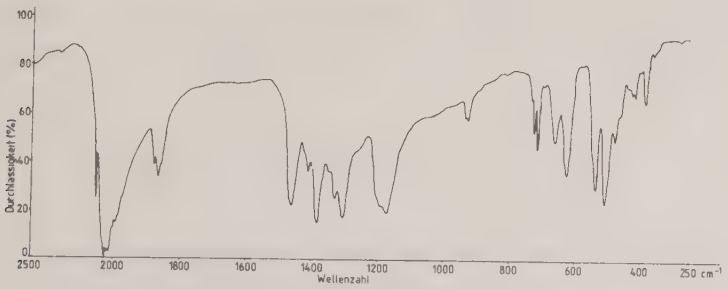


Abb. 30: IR-Spektrum von $Co_6(CO)_{18}B$, Nujol-Verreibung, CsJ-Platten

Lage cm^{-1}	Intensität, Struktur
2108	m., scharf
2062 2055 2030	sst.
1993	st.
1879 1866 1858	m. - schw.
1402	m.
1380 (ca.)	m. - st., von Nujol-Bande überlagert
1338	Sch.
1320	m. - st.
1298	st.
1185 1170	st., breit, 2 Maxima
1125 1120	m. - schw. , Dubl.
718 710	m. , Dubl.
652	m.
617	m.
525	m.
500	m.

Tab. 3: IR-Spektrum von $Co_6(CO)_{18}B$
(sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, schw = schwach, Sch = Schulter)

Die den terminalen CO-Gruppen zuzuordnenden Absorptionsbanden zeigen ein Muster, das in ähnlicher Form auch in den Spektren verschiedener Methylidintrikobaltnonacarbonyl-Cluster gefunden wird[12,44,82]. Allen diesen Systemen gemeinsam ist eine diskrete scharfe Bande bei ca. 2100 cm^{-1}*) und eine stark verbreiterte Absorption mit scharfen Maxima im Bereich von ca. 2080 cm^{-1} - 2000 cm^{-1}. Etwas zweifelhaft erscheint der Rückschluß auf die Anwesenheit brückenfunktioneller CO-Gruppen in der Verbindung selbst aus dem Auftreten von Absorptionen bei 1879 cm^{-1}, 1866 cm^{-1} und 1858 cm^{-1}, und zwar aus folgenden Gründen: Sowohl $Co_2(CO)_8$ als auch $Co_4(CO)_{12}$ absorbieren in dem angegebenen Bereich: $Co_2(CO)_8$ bei 1870 cm^{-1} (Schulter) und 1860 cm^{-1}, $Co_4(CO)_{12}$ bei 1860 cm^{-1} (st, breit). Da sich aufgrund der großen Empfindlichkeit des Komplexes die Substanzproben während der Messung regelmäßig zesetzten - erkennbar an Braunfärbung und der Bildung von Gasblasen -, ist nicht auszuschließen, daß die Banden im Bereich für brückenfunktionelle CO-Gruppen von Zersetzungsprodukten herrühren. Gestützt wird diese Annahme auch durch den Umstand, daß das IR-Spektrum einer Probe der gröber kristallisierten- und deswegen vermutlich reineren - Fraktion diese Banden in wesentlich geringerer Intensität zeigt, Abb. 31, S. 48.

---

*) für die totalsymmetrische ν(CO)-Schwingung

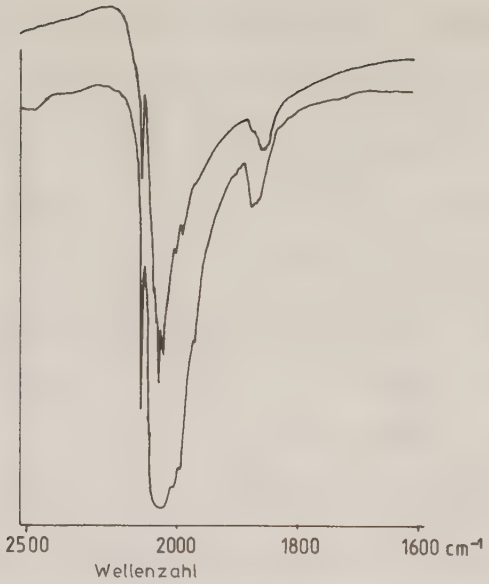


Abb. 31: IR-Spektrum der kristallisierten Fraktion von $Co_6(CO)_{18}B$, Ausschnitt, Nujol-Verreibung, KBr-Platten

Weiterhin fällt das Auftreten von mittelstarken bis starken Banden bei 1400 cm^{-1}, 1380 cm^{-1}, 1338 cm^{-1}, 1320 cm^{-1}, 1298 cm^{-1}, 1185 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} auf. Sie sind von wesentlich größerer Intensität als die bei den Komplexen $(CO)_9Co_3BX_2 \cdot N(C_2H_5)_3$ (X = F, Cl, Br, J)[44] beobachteten Banden im Bereich von 1310 cm^{-1} - 1240 cm^{-1}, die der C-O-B-Bindung am apikalen Kohlenstoffatom zugeordnet werden[45,75,166,167]. Dennoch liegt auch im Fall des $Co_6(CO)_{18}B$ die Anwesenheit von C-O-B-Bindungen nahe. Aus der verhältnismäßig großen Zahl von Banden in dem oben angegebenen Bereich läßt sich aller-

dings schließen, daß im $Co_6(CO)_{18}B$ die Verhältnisse komplizierter sind als in den genannten Oxymethylidintrikobaltnonacarbonyl-Komplexen. Die Banden im Bereich von 720 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} sind Metall-Kohlenstoff-Streck- und Metall-Kohlenstoff-Sauerstoff-Knickschwingungen zuzuordnen[168].

Weitere Informationen über die Bindungsverhältnisse im $Co_6(CO)_{18}B$ waren von ^{11}B-NMR-Untersuchungen zu erwarten. Versuche zur Aufnahme von ^{11}B-NMR-Spektren schlugen allerdings fehl, einmal, weil sich nur Lösungen von geringer Konzentration herstellen ließen, zum anderen, weil sich das $Co_6(CO)_{18}B$ in Lösung langsam zersetzte und dabei elementares - ferromagnetisches - Kobalt ausschied.

Auch massenspektroskopische Untersuchungen lieferten keine weiteren Informationen. Es war nur Dodekacarbonyltetrakobalt (Mol.-Gew. 572) als Zersetzungsprodukt nachweisbar.

$Co_6(CO)_{18}B$ ist auch aus $Co_2(CO)_8$ und BBr_3 darstellbar[43,44,166], indem man $Co_2(CO)_8$ bei 60°C in benzolischer Lösung mit BBr_3 reagieren läßt. Nach Abfritten des ausgefallenen Kobaltbromids, Einengen der Reaktionslösung, Aufnehmen mit Petroläther, Abfritten und Trocknen im Vakuum erhält man $Co_6(CO)_{18}B$ in wesentlich höherer Ausbeute als durch Umsetung von $Co_2(CO)_8$ mit B_2H_6. Die Identität der aus beiden Reaktionen erhaltenen Verbindungen wurde IR-spektroskopisch bewiesen, Abb. 32, S.50.

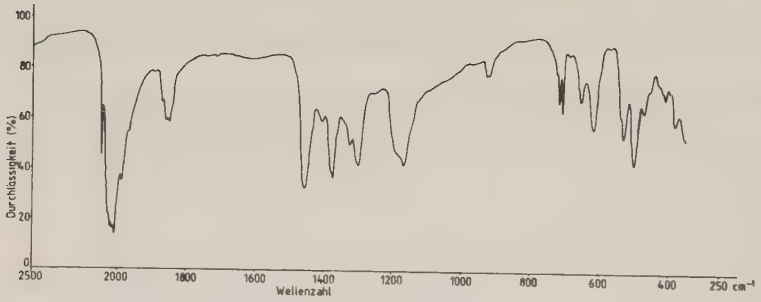


Abb. 32, IR-Spektrum der aus $Co_2(CO)_8$ und BBr_3 dargestellten Verbindung, Nujol-Verreibung, KBr-Platten

Trotz ungeklärter Strukturverhältnisse kann man mit Sicherheit angeben, daß eine Oxymethylidintrikobaltnonacarbonyl-Gruppierung ein Strukturelement des Komplexes $Co_6(CO)_{18}B$ ist (u. a. aufgrund des IR-Spektrums). Aus dem Reaktionsverhalten von $Co_2(CO)_8$ (bzw. von Metallcarbonylverbindungen im allgemeinen) gegenüber Lewis-Säuren[169-188] folgt klar, daß auch mit BBr_3 bzw. 'BH_3' zunächst eine Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom einer Carbonylbrücke im $Co_2(CO)_8$ und dem Boratom des BBr_3 (BH_3) eintritt, Abb. 33.

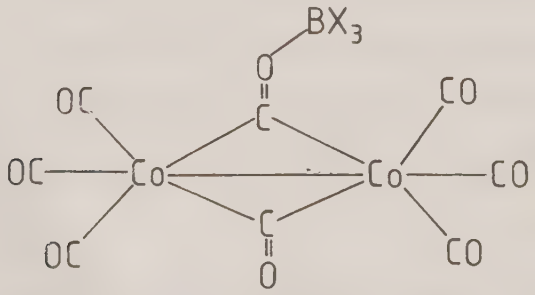


Abb. 33: $Co_2(CO)_8$-BBr_3-(-BH_3-)Addukt, Strukturvorschlag (X = Br, H)

Diese Wechselwirkung wurde schon früher nachgewiesen[44]. Die Enthalogenierung des Bors unter Bildung von $CoBr_2$ gehört ebenfalls zu den bewiesenen Reaktionsschritten (Isolierung von $CoBr_2$)[44]. Bei der Verwendung von B_2H_6 sollte demnach Bildung von $HCo(CO)_4$ eintreten (möglicherweise nach Gl. 11),

$$9\ Co_2(CO)_8 + B_2H_6 \xrightarrow[C_6H_6]{RT.,\ 3d} 2\ Co_6(CO)_{18}B + 6\ HCo(CO)_4 + 12\ CO\uparrow \quad (11)$$

das wieder in Wasserstoff und Octacarbonyldikobalt zerfallen kann. Entsprechend der Bildung von $[(CO)_9Co_3CO]_2Ti(C_5H_5)Co(CO)_4$[12] kann hier das Entstehen von $(CO)_9Co_3COB[Co(CO)_4]_2$ über das $(CO)_9Co_3COBBr_2(H_2)$ angenommen werden. Die geringe Größe des Boratoms und die unmittelbare Nachbarschaft der beiden $Co(CO)_4$-Gruppen in der planaren Ligandenanordnung sollte zur Co-Co-Wechselwirkung und damit zur CO-Abspaltung führen, Gl. 12, Abb. 34:

$$(CO)_9Co_3COB[Co(CO)_4]_2 \longrightarrow (CO)_9Co_3COB[Co(CO)_3]_2 + 2\ CO\uparrow \quad (12)$$

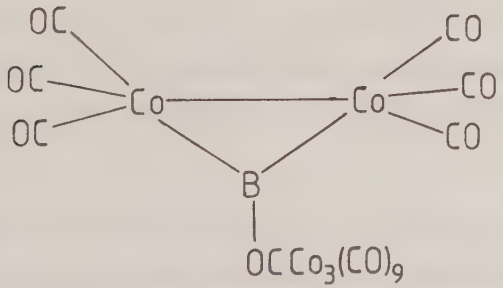


Abb.34: Strukturvorschlag für das mögliche Zwischenprodukt $(CO)_9Co_3COB[Co(CO)_3]_2$

Die fehlende zweite Brückenfunktion zwischen den beiden Co-Atomen kann ein weiteres Co-Atom übernehmen. Aus der bekannten Summenformel resultiert dann ein Strukturvorschlag, Abb. 35, bei dem allerdings der elektronisch und koordinativ ungesättigte Charakter dieses Brücken-Co-Atoms auffällt. Nimmt man jedoch die Summenformel $Co_6(CO)_{19}B$ an, die mit den Analysen auch noch in leidlich gutem Einklang stünde, so trägt das nach untenstehender Abbildung nicht an das Bor koordinierte Co-Atom ebenfalls drei CO-Liganden, was den Elektronenbedarf dieses Systems eher befriedigen würde. Daß bei der gasvolumetrischen CO-Bestimmung nur 18 Mol CO/Mol Komplex gefunden wurde, läßt sich u. U. damit erklären, daß bei der Zersetzung der Substanz die CO-Bindung am apikalen Kohlenstoffatom der Oxymethylidintrikobaltnonacarbonyl-Gruppe gespalten wird. Wesentlich andere Strukturmöglichkeiten bieten sich derzeit nicht an; endgültige Klarheit könnte nur eine Röntgenstrukturanalyse bringen.

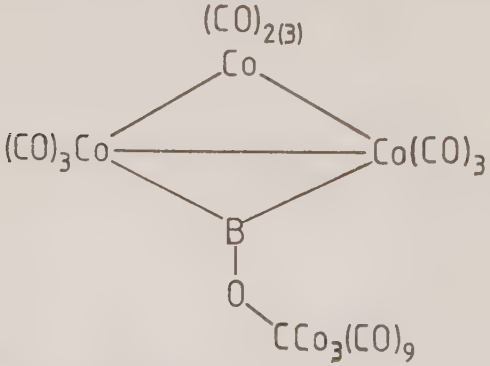


Abb. 35: Strukturvorschlag für die Verbindung $Co_6(CO)_{18(19)}B$

Einwirkung von Basen wie Triäthylamin oder polaren Lösemitteln wie Aceton auf die Verbindung führt zur Zersetzung, wobei neben wenig Dodekacarbonyltetrakobalt, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde, eine Menge nicht charakterisierbarer Zersetzungsprodukte entsteht.
Außerdem zersetzt sich der Komplex in Lösung offenbar auch bei Abwesenheit von möglichen Reaktionspartnern. Lösungen in Benzol oder Petroläther waren selbst bei Verwendung von Reinststickstoff als Schutzgas nur maximal einen Tag lang haltbar. Danach zeigte eine Braunfärbung der Lösungen Zersetzung der Substanz an.

1.2. Umsetzungen von Eisencarbonylen mit Diboran

Es wurden Umsetzungen sämtlicher Eisencarbonyle , $Fe_3(CO)_{12}$, $Fe_2(CO)_9$ und $Fe(CO)_5$,mit Diboran unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

1.2.1. Umsetzungen von Dodekacarbonyltrieisen mit Diboran

Dodekacarbonyltrieisen wurde mit Diboran sowohl bei Raumtemperatur als auch in siedendem Benzol unter Atmosphärendruck umgesetzt. Beide Varianten lieferten das gleiche Produkt.

Die Umsetzung im Autoklaven erfolgte entsprechend der Umsetzung von $Co_2(CO)_8$ mit Diboran; nach einer Reaktionsdauer von zwei Tagen erhielt man eine violette Lösung.

Die Umsetzung unter Atmosphärendruck erfolgte , indem in

eine siedende benzolische Lösung mehrere Stunden lang gasförmiges Diboran eingeleitet wurde. Dabei färbte sich die Reaktionslösung dunkelbraun, und es entstand ein feiner dunkelbrauner Niederschlag.

Die Weiterverarbeitung beider Reaktionsgemische ging dann auf die gleiche Weise vonstatten: Das Lösemittel wurde im Vakuum weitgehend abgezogen, die Rückstände mit Petroläther versetzt. Die ausgefallenen Niederschläge wurden abgefrittet, mit Petroläther nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Reaktionsprodukte fielen in Form brauner pyrophorer Pulver an; allerdings war die Ausbeute aus der Umsetzung im Autoklaven nur sehr gering. Die Identität der aus beiden Reaktionsvarianten erhaltenen Produkte konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Elementaranalysen ergaben die Bruttozusammensetzung $(CO)_9Fe_2B_5H_7$.

Spektroskopische Befunde:

Das Infrarotspektrum der Substanz, Abb. 36, ist noch bandenärmer als das der Kobaltverbindung $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$, Abb 25.

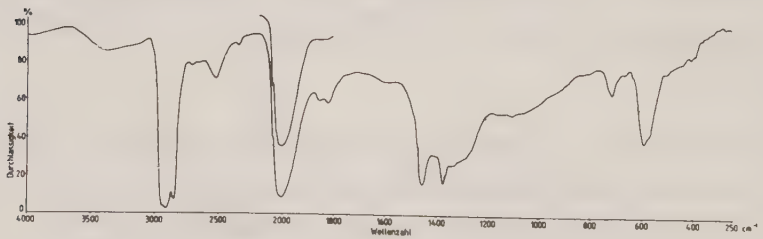


Abb. 36: IR-Spektrum der Eisenverbindung $(CO)_9Fe_2B_5H_7$, Nujol-Verreibung, CsJ-Platten.

Das Spektrum zeigt im ν(CO)-Bereich neben einer starken, sehr breiten Bande bei 2020 cm^{-1} eine mittelstarke, schärfere in Abb. 36 nur als Schulter erkennbare Bande bei 2080 cm^{-1} sowie zwei sehr schwache, breite Absorptionen bei 1860 cm^{-1} und 1825 cm^{-1}. Daneben treten noch Banden bei 2530 cm^{-1} (s.schw.), um 1350 cm^{-1} (st. sackartig), 720 cm^{-1} (schw.) und 610 cm^{-1}(m.) auf. Mit einiger Sicherheit lassen sich nur die Banden bei 2530 cm^{-1} und bei 2020 cm^{-1} zuordnen; erstere liegt im ν(BH)-Bereich für terminale B-H-Bindungen[160]; nach der Bruttozusammensetzung ist die Existenz terminaler BH-Bindungen anzunehmen. Die Bande bei 2020 cm^{-1} weist auf das Vorhandensein terminal gebundener Carbonylgruppen hin. Dagegen geben die sehr schwachen Absorptionen bei 1860 cm^{-1} und 1825 cm^{-1} keinen zuverlässigen Hinweis darauf, daß die dargestellte Eisenverbindung brückenfunktionelle CO-Gruppen enthält. Vielmehr können Banden in diesem Bereich auch auf BHB-Brückenschwingungen zurückzuführen sein. Die sackartig verbreiterte Bande bei 1350 cm^{-1} ist, wie im Falle des $Co_3(CO)_7B_5H_{10}$, wohl oxidischen Verunreinigungen zuzuschreiben. Die Banden bei 720 cm^{-1} und 610cm^{-1} werden wahrscheinlich durch Metall-Kohlenstoff-Streck- oder Metall-Kohlenstoff-Sauerstoff-Knickschwingungen hervorgerufen[168].

Weitere spektroskopische Methoden waren aufgrund der Eigenschaften der Substanz - hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und geringe Löslichkeit (außer in Methanol, s. u.)- nicht anwendbar.

Eigenschaften der Verbindung $B_5H_7Fe_2(CO)_9$:

$B_5H_7Fe_2(CO)_9$ läßt sich ohne erkennbare äußere Anzeichen von Zersetzung hoch erhitzen (ca. 200°C), so daß über einen Schmelz- oder Zersetzungspunkt nichts ausgesagt werden kann.

Die Verbindung ist in Petroläther, Benzol, Tetrahydrofuran und Aceton schwer- bis unlöslich. In Methanol löst sie sich mit tiefroter Farbe auf, ist jedoch durch Eindampfen oder Ausfällen mit unpolaren Lösemitteln nicht mehr als Feststoff zurückgewinnbar, sondern fällt als zähes Öl an; hieraus kann auf eine Umsetzung mit dem Methanol geschlossen werden. Die erhaltene zähe Substanz löst sich teilweise in Aceton. Das IR-Spektrum einer durch Eindampfen der acetonischen Lösung erhaltenen Substanzprobe zeigt Abb.37 , S. 56. Man erkennt in dem gezeigten Ausschnitt, daß die Bande im (BH)-Bereich verschwunden ist und sich das Maximum der ν(CO)-Bande nach 1980 cm^{-1} verschoben hat. Daraus kann man auf eine Reaktion der Eisenverbindung mit Methanol schließen. Die rote Farbe der methanolischen Lösung deutet auf das Vorliegen von mehrkernigen Eisencarbonylwasserstoff-Verbindungen hin. Ein Versuch der Reinigung bzw. Trennung mittels Säulenchromatographie führte zur Zersetzung.

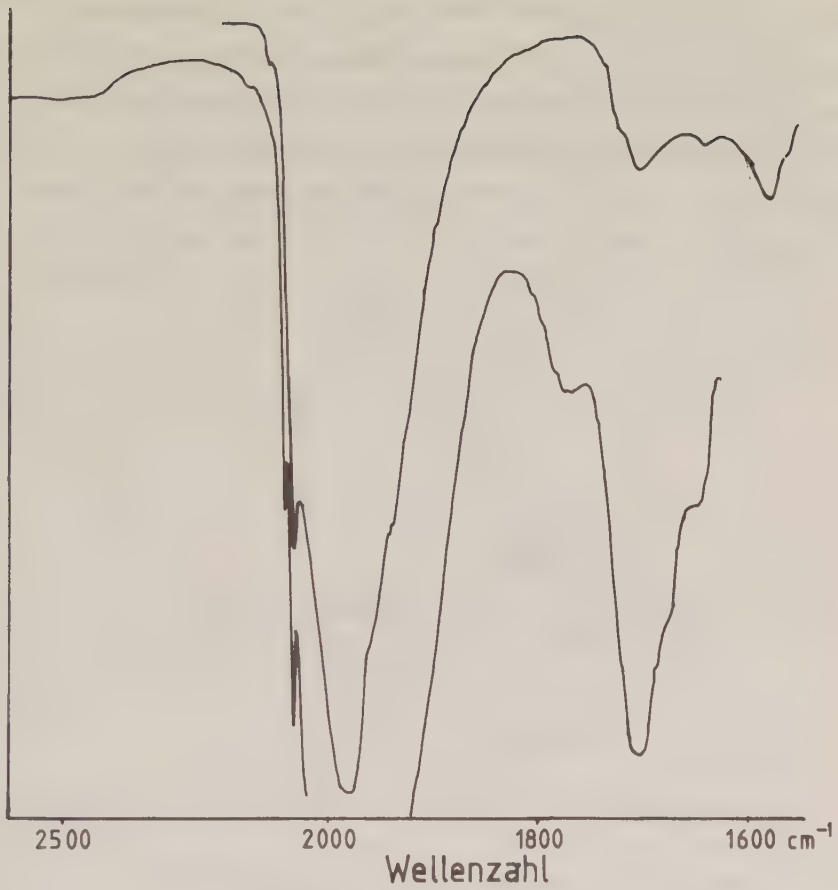


Abb. 37: IR-Spektrum des zähen Öls, aus acetonischer Lösung eingedampfte Probe, Ausschnitt

Wie schon im Falle der Umsetzung von $Co_4(CO)_{12}$ mit Diboran ist hier die Bildung einer B_5-Einheit zu beobachten. Aus der Literatur sind einige Übergangsmetallderivate des Pentaborans bekannt, so z. B. das 2-$\{IrBr_2(CO)[P(CH_3)_3]_2\}B_5H_8$[179],

das $[(C_6H_5)_3P]_2CuB_5H_8$ [180, 181], das Ferraboran $(CO)_3FeB_5H_9$ [182] oder das dem Anion $B_6H_6^{2-}$ analoge Ferraboran $[B_5H_3(CO)_2]Fe(CO)_3$ [183]. In recht guter Übereinstimmung mit den Analysendaten ist im vorliegenden Fall eine Verbindung der Zusammensetzung $B_5H_7Fe_2(CO)_9$, die als Derivat des eingesetzten $Fe_3(CO)_{12}$ aufzufassen ist, wobei formal eine $Fe(CO)_3$-Gruppe durch den Boranrest B_5H_7 ersetzt würde. Als Strukturvorschlag ergibt sich folgende Möglichkeit, Abb. 38:

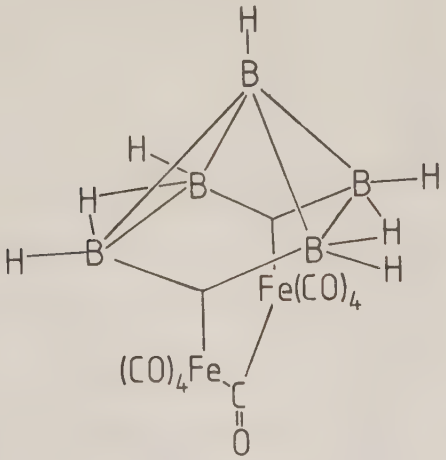


Abb.38: Strukturvorschlag für $B_5H_7Fe_2(CO)_9$

Hierbei sind zwei Brückenwasserstoffatome durch $Fe(CO)_4$-Gruppen ersetzt Brückenwasserstoffatome werden bevorzugt substituiert [179-183]). Alternativ dazu ist der Strukturvorschlag Abb. 39 denkbar. Er ist formal von der Struktur der Verbindung $(CO)_3FeB_5H_9$ [182], Abb. 40, abgeleitet; zwei endständige Wasserstoffatome wären dabei durch CO-Gruppen ersetzt.

Eine Verbindung mit dieser alternativ vorgeschlagenen Struktur hätte die Zusammensetzung $(CO)_9Fe_2B_5H_8$, was ebenfalls mit den Analysendaten in Einklang stünde. Ein Austausch von Wasserstoffatomen gegen CO-Gruppen wurde auch im Falle des Ferraborans $B_5H_3(CO)_2\,Fe(CO)_3$ beobachtet[183].

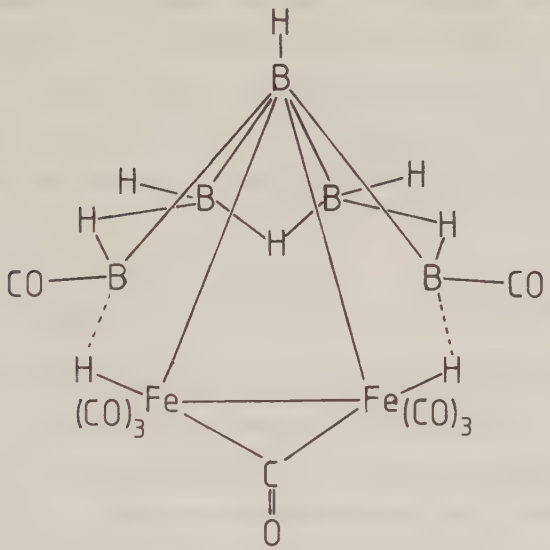


Abb. 39: Strukturvorschlag für $(CO)_9Fe_2B_5H_8$

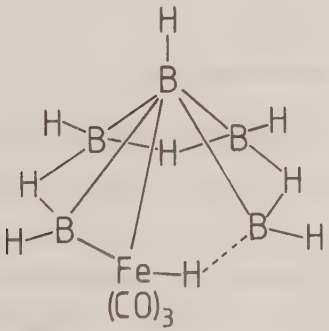


Abb. 40: Strukturvorschlag für $(CO)_3Fe_3B_5H_9$[182]

1.2.2. Umsetzung von Enneacarbonyldieisen mit Diboran

Da Enneacarbonyldieisen in der Kälte in Benzol nahezu unlöslich ist, wurde es mit Diboran in siedendem Benzol unter Atmosphärendruck umgesetzt. Im Verlauf der Umsetzung färbte sich das Reaktionsgemisch zunächst dunkelgrün; demnach bildete sich zunächst Dodekacarbonyltrieisen, das dann in der schon bekannten Weise weiterreagierte, vgl. Abschn. 1.2.1. Die Identität des erhaltenen Produkts mit dem der Umsetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ mit B_2H_6 konnte IR-Spektroskopisch nachgewiesen werden.

1.2.3. Umsetzungen von Pentacarbonyleisen mit Diboran

Pentacarbonyleisen und Diboran sollten sowohl unter erhöhtem Druck bei Raumtemperatur als auch unter Atmosphärendruck bei erhöhter Temperatur miteinander umgesetzt werden. In beiden Fällen trat jedoch keine Reaktion ein; es wurde jeweils nur das leicht verunreinigte Pentacarbonyleisen zurückgewonnen.

1.3. Umsetzung von Dekacarbonyldimangan mit Diboran

Die Darstellung des Mangancarbonyl-Borwasserstoff-Komplexes $HMn_3(CO)_{10}B_2H_6$ aus $Mn_2(CO)_{10}$ und $NaBH_4$ durch H. D. Kaesz et al.[135] gab Anlaß zu Versuchen, durch Umsetzung von Dekacarbonyldimangan mit Diboran zu dieser Verbindung oder anderen, evtl. verwandten zu gelangen. Auch hier wurden beide Reaktionsvarianten angewendet. Offensichtlich war jedoch

die Reaktivität des Diborans gegenüber $Mn_2(CO)_{10}$ unter den gegebenen Bedingungen zu gering, so daß keine Reaktion eintrat. Es wurde nur verunreinigtes $Mn_2(CO)_{10}$ isoliert, wie ein Vergleich der IR-Spektren des Reaktionsrückstandes, Abb. 41, und des $Mn_2(CO)_{10}$, Abb. 42, zeigt.

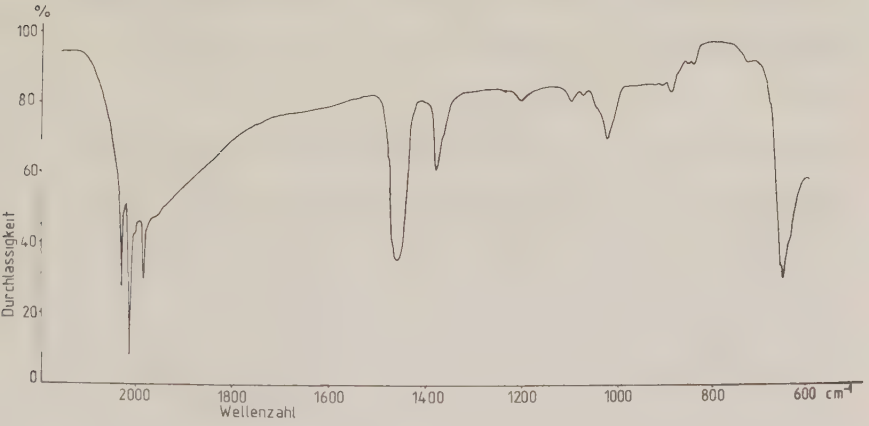


Abb. 41: IR-Spektrum des Reaktionsrückstands des Umsetzungsversuches $Mn_2(CO)_{10}$ + B_2H_6, Nujol-Verreibung

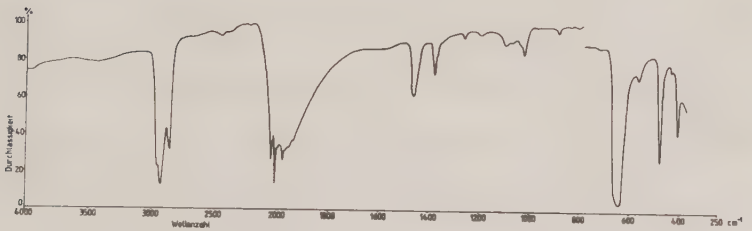


Abb.42: IR-Spektrum von $Mn_2(CO)_{10}$, Nujol-Verreibung, KBr-Fenster

2. Umsetzung von Triphenylphosphingoldchlorid mit Diboran

Die in der Literatur beschriebenen Darstellungen von Gold-Cluster-Komplexen durch Reaktionen von Phosphingoldkomplexen mit Natriumboranat[146-155] gaben die Anregung zu dem Versuch, durch Umsetzung von Diboran mit Triphenylphosphingoldchlorid ebenfalls zu Verbindungen mit Clusterstruktur zu gelangen.

Dazu wurde Diboran in eine benzolische Lösung von Triphenylphosphingoldchlorid bei Raumtemperatur eingeleitet. Sofort trat eine Dunkelfärbung der Lösung ein. Gegen Ende der Reaktion bildete sich ein braunschwarzer Niederschlag; die überstehende Lösung wurde allmählich farblos. Die Isolierung des ausgefallenen Feststoffs geschah, indem man zunächst den Niederschlag abfrittete, mit Benzol und Petroläther wusch und im Vakuum trocknete. Das Rohprodukt ließ sich reinigen, indem man es in Dichlormethan auflöste, die Lösung filtrierte und anschließend die Verbindung mit Petroläther ausfällte. Anschließend wurde der Niederschlag abgefrittet, mit wenig Aceton und Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die erhaltene Verbindung ist ein dunkelbraunes, fast schwarzes Pulver. Elementaranalysen (C, H, P, Au) lieferten kein absolut eindeutiges Resultat, die wahrscheinliche Zusammensetzung ist jedoch $Au_4P(C_6H_5)_3$.

Spektroskopische Befunde:

Von einigem Informationswert war nur das IR-Spektrum der Verbindung, Abb. 43, S. 62.

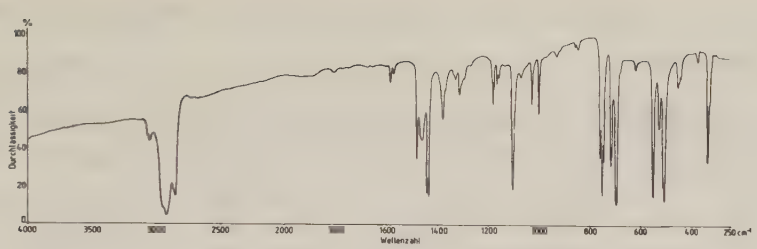


Abb. 43: IR-Spektrum von $Au_4P(C_6H_5)_3$, Nujol-Verreibung, CsJ-Fenster

Das Spektrum wird in der Hauptsache durch die Schwingungen des Triphenylphosphin-Liganden erzeugt. Besonders charakteristisch ist das Bandenmuster zwischen 1200 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} für koordiniertes Arylphosphin[184]. Im übrigen unterscheidet sich das IR-Spektrum von $Au_4P(C_6H_5)_3$ fast nicht von dem des Triphenylphosphingoldchlorids, Abb 44.

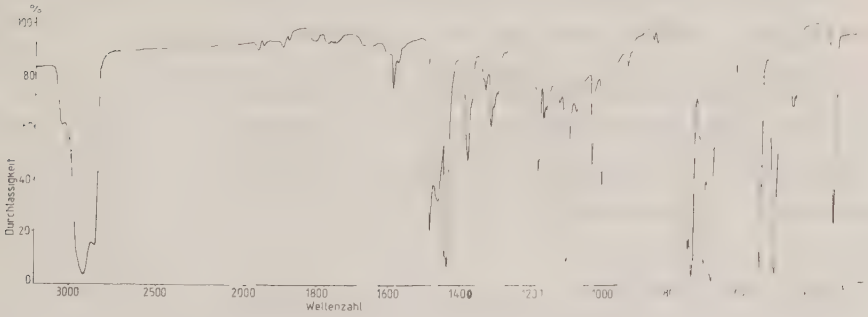


Abb. 44: IR-Spektrum von $(C_6H_5)_3PAuCl$, Nujol-Verreibung, CsJ-Fenster

Die bedeutendste Veränderung ist eine neu auftretende Bande

bei 530 cm^{-1}. Daneben ist eine Aufspaltung der Bande bei 510 cm^{-1} zu konstatieren.

Weiteren Aufschluß über die Bindungsverhältnisse der Schweratome untereinander hätte eventuell ein Spektrum des Präparats im fernen Infrarot geben können. Da in der Literatur jedoch keine Vergleichsdaten gefunden werden konnten, wurde auf dieses Verfahren verzichtet. Auch für den Bereich des nahen IR ist das Vergleichsmaterial äußerst dürftig[147] und kaum von Informationswert. Entsprechendes gilt für ^{31}P-NMR-spektroskopische Untersuchungen. Am erstaunlichsten ist das nach den Analysen ermittelte zahlenmäßige Verhältnis von Phosphin-Liganden zu Goldatomen - 1 : 4 -, für das eine Erklärung bislang noch fehlt. Die Möglichkeit, daß ein Gemisch aus feinverteiltem Gold und irgendwelchen einfach gebauten Phosphingold-Komplexen vorliegt, scheidet deswegen aus, weil sich die Substanz in Dichlormethan rückstandslos zu einer tief-dunkelroten Lösung auflöst und sich fast beliebig oft aus der Lösung isolieren und auch wieder auflösen läßt, ohne das sich die Eigenschaften der Substanz merklich verändern. Die hier vorliegenden Verhältnisse sind wohl am ehesten mit dem oktaedrischen Clustermolekül $Cu_4Ir_2[P(C_6H_5)_3]_2[C{\equiv}C(C_6H_5)]_8$ vergleichbar, dessen äquatoriale Cu-Atome keine exo-ständigen Liganden tragen[144,145]. Alternativ wäre denkbar, daß die Verbindung aus kettenförmigen Au_n-Molekülen besteht, wobei n durchschnittlich 8 ist; die Enden dieser Ketten wären mit Triphenylphosphin-Molekülen abgesättigt.

Eigenschaften:

$(C_6H_5)PAu_4$ ist gut löslich in Dichlormethan, schwerlöslich in Aceton, unlöslich in Benzol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Es unterliegt in Lösung und auch in festem Zustand einer langsamen Eigenzersetzung, wobei sich kolloidales Gold abscheidet.

Als Nebenprodukt entsteht bei der Synthese des $(C_6H_5)_3PAu_4$ Triphenylphosphinboran, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde[185], Abb. 45.

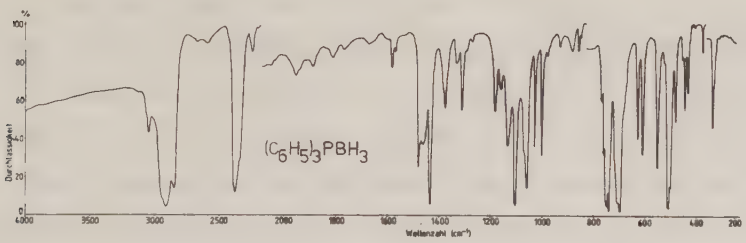


Abb.45: IR-Spektrum von Triphenylphosphinboran, Nebenprodukt bei der Synthese von $(C_6H_5)_3PAu_4$, Nujol-Verreibung, CsJ-Fenster

3. Versuche zur Darstellung von Übergangsmetall-Dekaboran-Komplexen

Cyclopentadienyltitan-, -Zirkon- und -Uran-Chloride wurden mit $ZnB_{10}H_{12}$, $KB_{10}H_{13}$ und $Na_2B_{10}H_{12}$ umgesetzt. Ferner war das Ver-

halten von $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$ und $(C_5H_5)(CO)_3WCl$ gegenüber $Na_2B_{10}H_{12}$ zu untersuchen. Von besonderem Interesse war dabei die Frage nach der Darstellbarkeit weiterer Dimetall-Dekaboran-Komplexe mit geschlossener ikosaedrischer Struktur.[126)]

3.1. Umsetzung von Bis-(cyclopentadienyl)-titanchlorid mit Zinkdekaboranat $(ZnB_{10}H_{12})$[186)]

Von Versuchen zur Darstellung von Titan-Dekaboranaten wurde bereits früher berichtet; so wurden $(C_5H_5)_2TiBH_4$ mit Dekaboran(14)[124)], $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit $NaB_{10}H_{13}$[124,187)] und $ZnB_{10}H_{12}\cdot 2{,}5(C_2H_4)_2O_2$[124)] umgesetzt. Dabei resultierten die Verbindungen $(C_5H_5)_2TiB_{10}H_{13}$, $(C_5H_5)_2Ti(B_{10}H_{13})_2$ und $(C_5H_5)_2TiB_{10}H_{12}$. Die Umsetzung von Bis-(cyclopentadienyl)-titanchlorid mit $ZnB_{10}H_{12}$ sollte klären, ob es möglich ist, einen Dekaboranrest $B_{10}H_{12}^{2-}$ zweifach zu metallieren. Bei dieser Umsetzung entstand jedoch kein Dititana-closo-dodekaboran, sondern eine ionische Verbindung der Formel $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti\cdot OC_4H_8\cdot OC_3H_6]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]\cdot OC_4H_8$, die das schon bekannte Anion $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ [134)] enthält. Als Kation fungiert das durch Tetrahydrofuran bzw. Aceton solvatisierte Bis-(cyclopentadienyl)-titan(III). Dies ist insofern bemerkenswert als ein durch ein Tetrahydrofuran- und ein Acetonmolekül koordinativ abgesättigtes $(C_5H_5)_2Ti^{(III)}$-Kation bislang noch nicht bekannt war (bekannt sind hingegen Komplexe wie $(C_5H_5)TiX_2\cdot OC_4H_8$ (X = Halogen) und komplexe Carboxylate und Acetylacetonate[188)]). Zunächst entstand bei der Umsetzung $ZnB_{10}H_{12}$ mit $(C_5H_5)_2TiCl$ in Tetrahydrofuran ein türkisfarbener, sehr feinkristalliner, in Tetrahydrofuran unlöslicher

Komplex der wahrscheinlichen Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti\cdot(OC_4H_8)_2]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]\cdot x\ OC_4H_8$, aus diesem durch Umkristallisieren aus Aceton/Tetrahydrofuran die genannte Verbindung in Form derber dunkelgrüner, durchscheinender Kristalle. Die Verbindung ist in Lösung - entsprechend der Oxidationszahl +3 des Titans - extrem sauerstoffempfindlich und erfordert die Handhabung unter absolut sauerstofffreiem Schutzgas.

Die Entstehung des Komplexes wird durch Gl. 13 wiedergegeben:

$$2\ (C_5H_5)_2TiCl + 2\ ZnB_{10}H_{12} \xrightarrow{C_4H_8O} [(C_5H_5)_2Ti\cdot(C_4H_8O)_2]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2] + ZnCl_2 \qquad (13)$$

Da $ZnB_{10}H_{12}$ in Lösung als 2:2-Elektrolyt auftritt[133], und somit nach Gl. 14

$$2\ ZnB_{10}H_{12} \rightleftharpoons Zn^{2+} + [Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-} \qquad (14)$$

das Anion $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ bereits vorliegt, kann die Bildung des Kations $[(C_5H_5)_2Ti]^+$ als Anionenaustausch formuliert werden, nach Gl. 15 u. 16:

$$Zn^{2+} + 2\ (C_5H_5)_2TiCl \longrightarrow ZnCl_2 + 2\ [(C_5H_5)_2Ti]^+ \qquad (15)$$

$$2\ (C_5H_5)_2Ti^+ + [Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-} \longrightarrow [(C_5H_5)_2Ti]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2] \qquad (16)$$

Diese Reaktion entspricht derjenigen, nach der aus Tetramethylammoniumchlorid und $ZnB_{10}H_{12}$ $[(CH_3)_4N]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]$ entsteht[132], Gl.17 , S. 67:

$$2\ (CH_3)_4NCl + 2\ Zn(B_{10}H_{12}) \longrightarrow [(CH_3)_4N]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2] + ZnCl_2 \qquad (17)$$

Spektroskopische Befunde und Strukturuntersuchung:

Die IR-Spektren der türkisfarbenen pulvrigen Substanz und des kristallinen Komplexes $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti\cdot OC_4H_8\cdot OC_3H_6]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]\cdot OC_4H_8$ sind in den Abbn. 46 und 47 dargestellt.

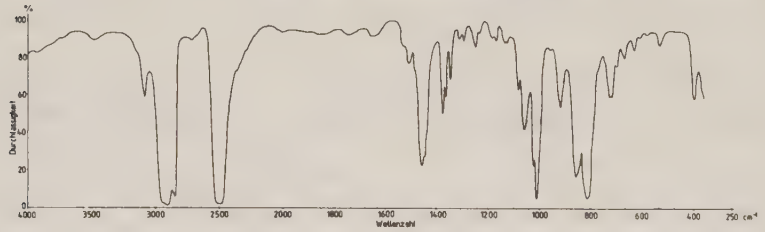


Abb. 46: IR-Spektrum des türkisfarbenen Komplexes $[(C_5H_5)_2Ti\cdot(OC_4H_8)_2]_2Zn(B_{10}H_{12})_2$
Nujol-Verreibung, KBr-Fenster

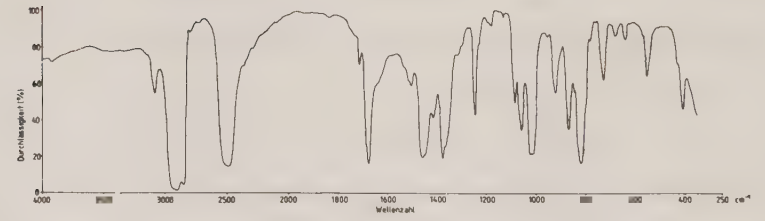


Abb. 47: IR-Spektrum des Komplexes $[(C_5H_5)_2Ti\cdot OC_4H_8\cdot OC_3H_6]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]\cdot OC_4H_8$,
Nujol-Verreibung, KBr-Platten

Beiden Spektren gemeinsam ist eine breite unstrukturierte Bande im ν(BH)-Bereich mit Maximum zwischen 2480 cm^{-1} und 2500 cm^{-1}. Diese Bande wird bei Aufnahme des Spektrums in acetonischer Lösung zwar schärfer, eine Feinstruktur aber, wie sie für $[(CH_3)_4N]_2Zn(B_{10}H_{12})$ angegeben wird[132], ist nicht erkennbar, Abb. 48:

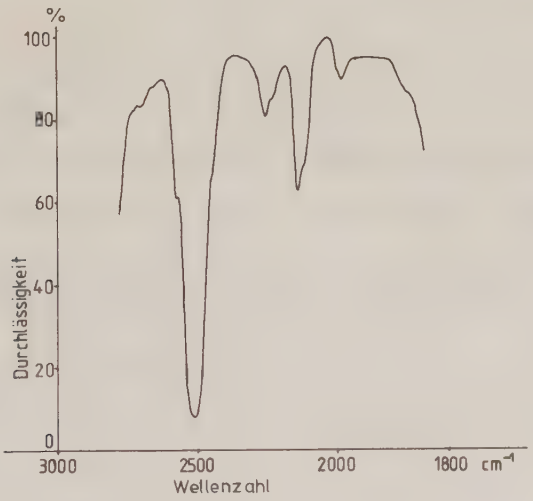


Abb. 48: IR-Spektrum einer acetonischen Lösung von $[(C_5H_5)_2TiL_2]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]$ (L = Aceton bzw. C_4H_8O) im ν(BH)-Bereich, KBr-Küvette, Schicht 0,1 mm

Der Eintritt eines Acetonmoleküls in die Koordinationssphäre des Titans ist im Spektrum Abb. 47 erkennbar. Es zeigt gegenüber Abb. 46 eine neue Bande bei 1674 cm^{-1}, die der ν(CO)-Schwingung des koordinierten Acetons zugeschrieben werden kann. Sie ist gegenüber der ν(CO)-Bande des freien Ace-

tons um 38 cm^{-1} niederfrequent verschoben.

Der längerwellige Bereich der IR-Spektren ist hauptsächlich von Schwingungen der Cyclopentadienyl-Liganden sowie der koordinierten Lösemittelmoleküle charakterisiert, ohne daß hier die Banden detailliert und vollständig zugeordnet werden sollen.(Zuordnungen der Banden werden von R.S.P.Coutts et al. angegeben[189].)

Der Paramagnetismus der Verbindung , der aufgrund der Oxidationsstufe +3 des Titans vorliegen mußte, wurde ESR-spektroskopisch bewiesen; das Spektrum zeigt allerdings nur ein breites Signal. Aufgrund des Paramagnetismus erschien die Anwendung NMR-spektroskopischer Methoden nicht als sinnvoll, zumal eine ^{1}H-NMR-Aufnahme überhaupt kein erkennbares Signal lieferte.

Die Kristall- und Molekülstruktur der Verbindung $[(C_5H_5)_2Ti \cdot OC_4H_8 \cdot OC_3H_6]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2] \cdot OC_4H_8$ wurde röntgenographisch bestimmt. Die Messungen und die Bestimmung der Struktur führten dankenswerterweise die Herren Prof. Dr. R. Allmann und Dr. V. Bätzel durch[186].

Kristalldaten:

Mol.-Gew. = 994,44

Raumgruppe $P2_1/a$, monoklin

a = 22,920(9) Å

b = 16,608(7) Å

c = 14,360(6) Å

$\beta = 97,475(15)^{\circ}$

$V = 5420\ \text{Å}^3$

$Z = 4$

$D_m = 1,21$

$D_x = 1,219\ g \cdot cm^{-3}$

$F_{000} = 2088$

MoKα -Strahlung ($\lambda = 0,7107$ Å)

μ(Mo-Kα) = 7,90 cm^{-1}

Das Anion $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$, Abb. 49, hat die gleichen Abmessungen wie in der Verbindung $[(C_6H_5)_3CH_3P]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]$ [134].

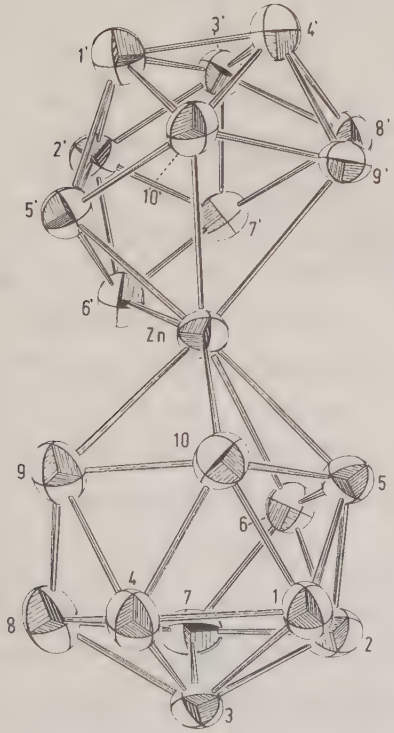


Abb. 49:
Struktur des Anions $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$,
Wasserstoffatome sind weggelassen.

Ausgehend von zwei Dekaboran-Molekülen ersetzt das Zinkatom in beiden je zwei Brücken-Wasserstoffatome: H5,6 und H9,10 Im Vergleich zu Dekaboran, dessen B-B-Bindungslängen bei 1,76 Å - 1,79 Å liegen - die Ausnahmen sind B2-B6 und B4-B9, verkürzt auf 1,72 Å sowie B5-B10 und B7-B8, verlängert auf 1,97 Å -, fallen vor allem die folgenden Unterschiede auf, vgl. Tab. 4:

	I	II	I Δ_{corr}	II	III
Zn-B5	2,205	2,193	0	4	2,20
Zn-B10	2,206	2,191	0	1	2,21
Zn-B6	2,448	2,442	5	3	2,45
Zn-B9	2,391	2,405	5	5	2,44
B1-B2	1,74	1,81	0	0	1,81
B1-B4	1,78	1,74	0	1	1,75
B2-B3	1,74	1,75	1	0	1,75
B3-B4	1,76	1,76	1	0	1,77
B5-B10	1,90	1,93	1	1	1,93
B7-B8	2,04	2,06	1	0	2.07
B1-B5	1,75	1,81	0	1	1,78
B1-B10	1,76	1,76	0	0	1,75
B3-B7	1,74	1,74	0	0	1,73
B3-B8	1,74	1,77	0	0	1,78
B1-B3	1,76	1,78	1	0	1,79
B2-B6	1,71	1,72	1	0	1,70
B4-B9	1,73	1,74	0	0	1,73
B2-B5	1,76	1,82	1	0	1,80
B4-B10	1,78	1,78	0	1	1,75
B2-B7	1,75	1,71	0	1	1,74
B4-B8	1,74	1,77	1	1	1,75
B5-B6	1,71	1,69	0	0	1,70
B9-B10	1,67	1,69	0	0	1,68
B6-B7	1,79	1,78	1	0	1,80
B8-B9	1,79	1,79	1	0	1,78
	I	II	III		
B5-Zn-B6	42,8°	42,3°	42,6°		
B9-Zn-B10	42,3	42,7	41,9		
B5-Zn-B10	51,1	52,3	51,8		
B6-Zn-B9	91,5	91,6	91,2		
	I, II	III			
M5,6-Zn-M9,10	77,0°	77,0°			
M5,6-Zn-M5',6'	122,7				
M5,6-Zn-M9',10'	124,4				
M9,10-Zn-M5',6'	128,6				
M9,10-Zn-M9',10'	133,6				
M5',6'-Zn-M9',10'	77,9	77,2			

Tab. 4:

Interatomare Abstände in Å und einige Bindungswinkel im Anion $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$

I: Halbmolekül B1 - B10

II : Halbmolekül B1'- B10'

III: gemittelte Vergleichswerte nach l.c. 134

Δ_{corr}:Vergrößerung der Abstände, bezogen auf die letzte Stelle nach der Längenkorrektur (riding model[190]);

σ(Zn-B) = 0,007 Å

σ(B-B) = 0.01 Å,

M5,6 = Mittelpunkt B5-B6 etc.

Die B-B-Abstände in den Dreizentrenbindungen $B\overset{Zn}{\diagdown\diagup}B$ (B5-B6 und B9-B10) sind auf 1,69 Å verkürzt und entsprechen somit dem Abstand einer normalen Zweizentrenbindung; die Dreizen-

trenbindungen mit Wasserstoff (B6-B7 und B8-B9) behalten mit 1,79 Å ihre normale Länge. Weiter ist B5-B10 mit 1,92 Å kürzer und B7-B8 mit 2,05 Å länger als in Dekaboran (dort beide 1,97 Å). Die Verkürzung der Bindungen B2-B6 und B4-B9 mit 1,75 Å ist die gleiche wie in Dekaboran. Beide $B_{10}H_{12}$-Fragmente haben praktisch die gleichen Abmessungen , so daß der Gesamtkomplex $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ die Pseudosymmetrie C2=2 hat. Die vier Bindungen Zn-B,B sind ungefähr tetraedrisch angeordnet, vgl. ∢M-Zn-M in Tab. 4 und Abb. 50:

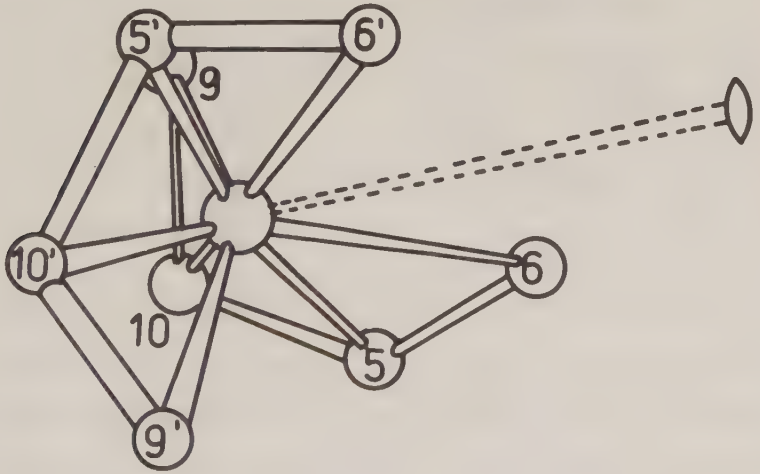


Abb. 50:Umgebung des Zn-Atoms in $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ mit Pseudo C_2-Achse

Die acht Zn-B-Abstände bestehen aus zwei Gruppen von je vier: 2,19 Å - 2,21 Å bzw. 2,39 Å -2,45 Å. Die H-B-B-Winkel der endständigen H-Atome liegen im Bereich von 105° - 136°, die H-B-Zn-Winkel zwischen 100° und 116°. Die B-H-Abstände variieren zwischen 0,99 und 1,29 Å.

Von besonderem Interesse waren die beiden komplexen Kationen $[(C_5H_5)_2Ti{\cdot}OC_4H_8{\cdot}OC_3H_6]^+$, die fast spiegelbildlich zueinander liegen, vgl. Abbn. 51 und 52:

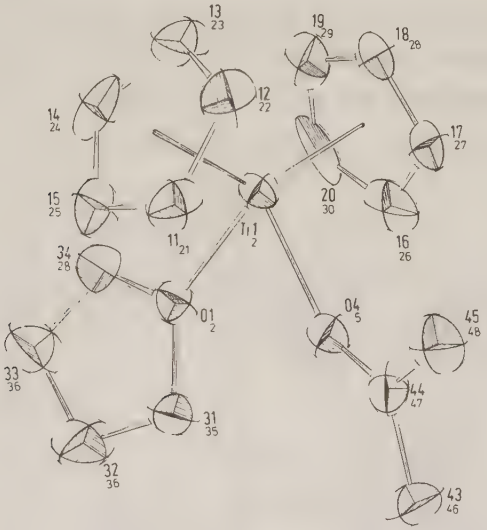


Abb. 51: Struktur des Kations $(C_5H_5)_2Ti{\cdot}OC_4H_8{\cdot}OC_3H_6^+$

Die a-Gleitspiegelebene kann aber wegen der fehlenden Spiegelsymmetrie des Anions nicht zur echten Spiegelebene werden. Auch das zusätzliche Tetrahydrofuran-Molekül liegt annähernd auf der Pseudo-Spiegelebene in $y = \frac{1}{4}$ und $y = \frac{3}{4}$ .In Abb. 51 ist der Komplex mit Ti1 dargestellt. Derjenige um Ti2 hat fast die gleiche Form. Die korrespondierenden Atomnumerierungen sind mit kleinen Ziffern angegeben, siehe auch Tab. 5. Die C_5H_5-Ringe sind praktisch eben, die Tetrahydrofuran-Ringe leicht gewellt (Torsionswinkel in Tab. 5).
Auch liegen die Tetrahydrofuran- und Aceton-Moleküle nicht ganz in der Ebene O1-Ti-O4 (Winkel V-III und V-IV in Tab. 6).

Die Winkel zwischen den Ebenen C13-M1-M2 und C19-M2-M1, durch die sich die Verdrehung der C_5H_5-Ringe zueinander abschätzen läßt, betragen 36,5° bzw. 3,1° (Mittelwert aus fünf entsprechenden Winkeln; zum Vergleich theoretische Werte: 0° für die ekliptische und 36° für die gestaffelte Form). Beide Formen kommen hier nebeneinander vor, ein Zeichen für die praktisch gleiche Energie beider Zustände. Die Bindungen vom Ti-Atom zu M1,M2,O1 und O4 sind ungefähr tetraedrisch angeordnet. Zwischen den verschiedenen Komplexen treten keine H-H-Abstände $<2{,}4$ Å und Nichtwasserstoff-Atomabstände $<3{,}5$ Å auf, so daß man annehmen muß, daß die Ladungen der Komplexe gleichmäßig über diese verteilt sind. Abb.52 zeigt die Packung der Moleküle des Komplexes

$[(C_5H_5)_2Ti{\cdot}O(CH_2)_4{\cdot}OC(CH_3)_2]_2[Zn(B_{10}H_{12})]_2 \cdot O(CH_2)_4$ in der Elementarzelle.

	(Ti1)	(Ti2)	Δ_{corr}	
Ti – O1	2,21	2,21	1	1
Ti – O4	2,13	2,13	1	1
Ti – M1	2,07	2,05	–	
Ti – M2	2,05	2,06	–	
Ti – C11	2,39	2,35	1	3
– C12	2,34	2,33	2	4
– C13	2,35	2,34	3	4
– C14	2,36	2,35	2	2
– C15	2,40	2,38	2	2
Ti – C16	2,35	2,37	2	3
– C17	2,34	2,42	1	2
– C18	2,37	2,38	1	2
– C19	2,36	2,35	2	3
– C20	2,38	2,34	5	3
O1 – Ti – O4	78,6°	76,9°		
O1 – Ti – M1	104,3	106,3		
O1 – Ti – M2	109,6	108,7		
O4 – Ti – M1	108,6	107,9		
O4 – Ti – M1	104,7	105,3		
M1 – Ti – M1	136,0	135,2		
		Δ		
O3 – C39	1,45	3		
O3 – C42	1,41	3		
C39 – C40	1,36	3		
C40 – C41	1,56	2		
C41 – C42	1,57	1		

	(Ti1)	(Ti2)	Δ_{corr}	
C11 – C15	1,35	1,30	1	0
C11 – C12	1,36	1,32	1	1
C12 – C13	1,40	1,40	1	0
C13 – C14	1,41	1,39	1	3
C14 – C15	1,41	1,33	1	2
C16 – C20	1,40	1,44	2	0
C16 – C17	1,37	1,34	2	1
C17 – C18	1,34	1,33	1	1
C18 – C19	1,36	1,40	2	0
C19 – C20	1,39	1,40	2	0
O1 – C31	1,47	1,46	1	3
O1 – C34	1,48	1,44	5	9
C31 – C32	1,55	1,53	4	5
C32 – C33	1,50	1,45	1	0
C33 – C34	1,43	1,45	4	3
O4 – C44	1,25	1,21	0	0
O43 – C44	1,50	1,48	4	4
C44 – C45	1,48	1,51	3	5
O1 C15	2,92	2,95		
O1 O4	2,75	2,70		
O4 C16	2,83			
O4 O31	2,85	2,82		
O4 C31	2,94	2,88		
O4 C17	2,96	2,84		
O15 – C18	2,97	3,46		
C13 – C19	3,08	2,91		

Einige Mittelwerte:

	Mittel	corr.
C – C (in Cp)	1,37	1,39
C – O (in THF)	1,46	1,51
C – C (in THF)	1,49	1,51
C – O (in Ac.)	1,23	1,23
C – C (in Ac.)	1,49	1,53
Ti – C	2,36	2,39
C – Ti – C	33,7°	

Torsionswinkel in den THF-Ringen

O1 – C31	— 6,3°	O3 – C39	—11,9°
C31 – C32	— 9,6	C39 – C40	15,0
C32 – C33	22,9	C40 – C41	—13,6
C33 – C34	—26,8	C41 – C42	6,1
C34 – O1	20,7	C12 – O3	2,9
O3 – C35	4,6		
C35 – C36	—11,7		
C36 – C37	14,3		
C37 – C38	—11,5		
C38 – O2	4,0		

Tab.5: Interatomare Abstände in den Kationen $[(C_5H_5)_2Ti \cdot OC_4H_8 \cdot OC_3H_6]^+$ und im isolierten THF-Molekül, sowie einige Bindungs- und Torsionswinkel. Die angegebene Atomnumerierung bezieht sich auf den Komplex um Ti1, die entsprechende Numerierung für den Komplex um Ti2 ist aus Abb. 51 zu entnehmen. M1 = Mittelpunkt C11-C15, M2 = Mittelpunkt C16-C20, Standardabweichung der Längen 0,01 Å, Δ_{corr} und B_{ik} wie in Tab. 4.

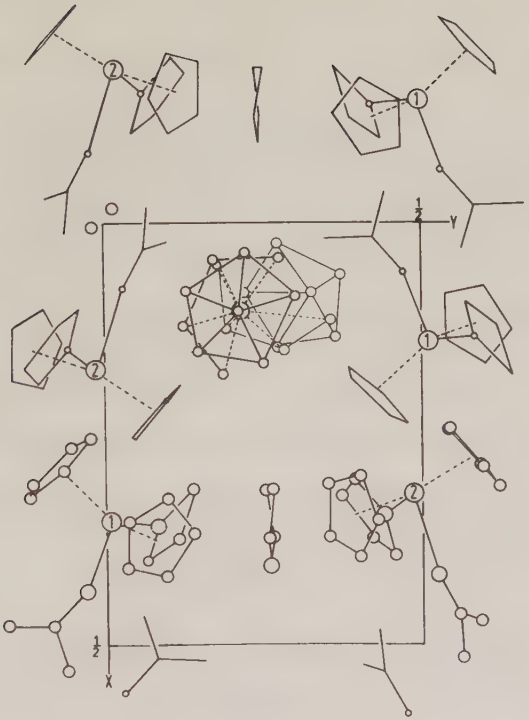


Abb. 52: Packung der Moleküle in der Elementarzelle

	(Ti1)	(Ti2)		(Ti1)	(Ti2)
I–II	47,6°	47,4°	V–III	17,8°	6,5°
I–III	14,3	17,8	V–IV	21,3	4,1
I–IV	43,6	26,1	V–VI	86,3	88,1
II–III	39,7	29,7	VI–I	89,4	89,9
II–IV	10,0	22,1	VI–II	89.4	87,6
III–IV	38,9	9,7			

Tab.6: Einige Ebenenwinkel in den Kationen $[(C_5H_5)_2Ti \cdot OC_4H_8 \cdot OC_3H_6]^+$:

Ebene I: C11-C15; II: C16-C20; III: O1-C34;

IV: O4-C45; V: Ti-O1-O4; VI: Ti-M1-M2

Abstand Ti zu den Ebenen I,II, I' und II': je 2,05 Å

3.2. Umsetzung von Bis-(cyclopentadienyl)-titanchlorid mit $Na_2B_{10}H_{12}$

Läßt man $(C_5H_5)_2TiCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ im Mol.-Verhältnis 2:1 mehrere Tage lang in Tetrahydrofuran miteinander reagieren, so ist während der gesamten Reaktionsdauer keine Veränderung erkennbar. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches - Abfiltrieren vom Ungelösten und Abziehen des Lösemittels im Vakuum, zuletzt im Hochvakuum - bleibt eine glasartige, dunkelgrüne Substanz zurück. Von dieser kann nach Wiederauflösen in wenig Tetrahydrofuran und mehrwöchigem Stehenlassen bei - 25°C eine grünlichblaue kristalline Substanz abgetrennt werden. Sie hat aufgrund der Elementaranalysen (C, H, B, Ti) die Zusammensetzung $[(C_5H_5)_2Ti \cdot OC_4H_8]_2B_{10}H_{12}$

Der Komplex löst sich in Tetrahydrofuran mit grünlichblauer Farbe; aus der Lösung fallen bei Anwesenheit geringster Spuren von Feuchtigkeit oder Sauerstoff sofort gelbe, flockige Produkte aus, so daß die Handhabung der Substanz selbst unter Schutzgas und peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit Schwierigkeiten bereitet . Für die blaue Farbe des Komplexes gibt es zwei Deutungsmöglichkeiten: entweder ist in der Koordinationssphäre des Titans eine wesentliche Veränderung eingetreten oder die formale Oxidationszahl des Titans hat sich geändert, d.h. in diesem Fall erniedrigt. Da aber keine Oxidationsprodukte im Reaktionsrückstand nachgewiesen werden konnten, scheidet letztere Möglichkeit aus. Zur Diskussion über strukturelle Aspekte s.u.

Spektroskopische Befunde:

Im IR-Spektrum des Komplexes $[(C_5H_5)_2Ti{\cdot}OC_4H_8]_2B_{10}H_{12}$, Abb. 53 (zum Vergleich das IR-Spektrum der Ausgangsverbindung $(C_5H_5)_2TiCl$, Abb. 54), treten fünf Banden im ν(BH)-Bereich auf, und zwar bei 2510 cm^{-1} (st.), 2490 cm^{-1} (st., sch.), 2470 cm^{-1}(st.,Sch.), 2327 cm^{-1}(m.) und 2190 cm^{-1}(schw.).

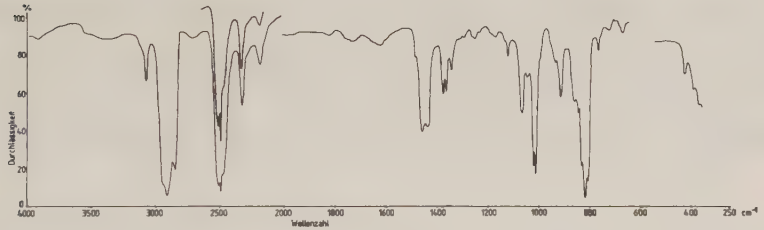


Abb. 53: IR-Spektrum der Komplexverbindung $[(C_5H_5)_2Ti{\cdot}OC_4H_8]_2B_{10}H_{12}$, Nujol-verreibung, KBr-Platten; obere Kurve von 2600 cm^{-1} - 2100 cm^{-1}: Verreibung in Poly-(trifluorchloräthylen)-öl

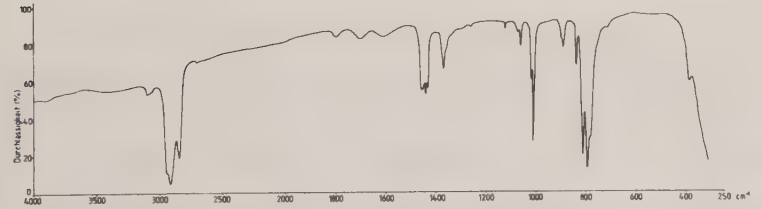


Abb.54: IR-Spektrum von $(C_5H_5)_2TiCl$, Nujol-Verreibung, KBr-Platten.

Mit Sicherheit kann hieraus auf die Anwesenheit sowohl terminaler B-H-Bindungen als auch das Vorhandensein von B-H-B-Brükkenbindungen abgeleitet werden. Weitere Absorptionsmaxima liegen bei 3080 cm^{-1} (m.), 1438 cm^{-1} (st. - m.), 1364 cm^{-1} (m.), 1345 cm^{-1} (schw.), 1124 cm^{-1} (schw.), 1067 cm^{-1}(m.), 1045 cm^{-1}(schw.) 1023 cm^{-1}(st.), 1012 cm^{-1}(st.), 937 cm^{-1}(schw.), 915 cm^{-1} (m.), 865 cm^{-1} (m., Sch.), 845 cm^{-1} (m.), 833 cm^{-1} (st.), 820 cm^{-1}(sst.), 807 cm^{-1} (st.), 765 cm^{-1} (schw.), 672 cm^{-1} (schw.), 429 cm^{-1}(schw.). Die Banden im Bereich ab 1450 cm^{-1} abwärts werden von δ(BH)- δ(CH)- und Gerüstschwingungen erzeugt. Sie überlagern sich gegenseitig, so daß eine detaillierte Zuordnung nicht möglich ist.

Weiterhin wären, um definitive Aussagen über Bindungs- und Strukturverhältnisse machen zu können, die Aufnahmen von ^{1}H-NMR- und ^{11}B-NMR-Spektren erforderlich gewesen; die Durchführung solcher Messungen scheiterte jedoch an der extremen Empfindlichkeit der Substanz in Lösung, die die Herstellung geeigneter Meßproben verhinderte.

So verblieb als einzige Möglichkeit der Charakterisierung die dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse. Die Auswertung der Messungen an einem Einkristall auf einem Vierkreisdiffraktometer ist z. Z. noch nicht abgeschlossen. Die bisher aufgefundenen Strukturelemente stehen jedoch im Einklang mit der für den Komplex angegebenen Formel. Hingegen ist noch nicht ermittelt, ob ein Ti-Atom oder beide Ti-Atome in den Bor-Käfig eingebaut sind .

Da nun im $[(C_5H_5)_2Ti\cdot OC_4H_8]_2B_{10}H_{12}$ die durchschnittliche Koordinationszahl des Titans 3 ist, das Titanatom aber erst mit vier Liganden koordinativ abgesättigt ist, liegt die Annahme nahe, daß mindestens ein Ti-Atom an den $B_{10}H_{12}^-$-Rest gebunden ist; so wäre z. B. die Formulierung des Komplexes als $[(C_5H_5)_2Ti\cdot(OC_4H_8)_2][(C_5H_5)_2TiB_{10}H_{12}]$ denkbar. (Hierüber hätte eine Leitfähigkeitsmessung Aufschluß geben können.) Das hypothetische Anion $[(C_5H_5)_2TiB_{10}H_{12}]^-$ entspräche damit den Anionen $[L_3MB_{10}H_{12}]^-$ (M = Co, Rh, Ir; L = CO, $P(C_6H_5)_3$)[131]. Einen Hinweis auf die Bildung einer solchen Verbindung, etwa nach Gl.18

$$[(C_5H_5)_2Ti\cdot(OC_4H_8)_2]_2\ B_{10}H_{12} \qquad (18)$$

$$\longrightarrow [(C_5H_5)_2Ti\cdot(OC_4H_8)_2]\ [(C_5H_5)_2TiB_{10}H_{12}] + \quad 2\ C_4H_8O$$

gibt die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit der Substanz aus dem grünen, glasigen Produkt.

3.3. Umsetzung von Bis-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid mit $ZnB_{10}H_{12}$

In Analogie zu dem bereits bekannten $(C_5H_5)_2TiB_{10}H_{12}$ [202] sollte auch der Zirkon-Dekaboranat-Komplex $(C_5H_5)_2ZrB_{10}H_{12}$ aus $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ und $ZnB_{10}H_{12}$ dargestellt werden. Dazu wurden die beiden Ausgangsverbindungen in stöchiometrischem Verhältnis in Tetrahydrofuran-Lösung bei Raumtemperatur unter Rühren miteiander umgesetzt. Eine sichtbare Veränderung trat während der Reaktionsdauer von 48 Stdn. nicht ein. Aus der Reaktionslösung konnten zwei Fraktionen Festsubstanz isoliert werden: Eine hellgelbe, feinkristalline, die beim Einengen

der Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens ausfiel, und eine, die hellgelbe und weiße Bestandteile enthielt.

Die Elementaranalysen ergaben, daß es sich bei beiden Fraktionen nicht um reine Substanzen, sondern um Substanzgemische handelte. Eine Auftrennung gelang weder durch Umkristallisation noch durch Chromatographie. Aus den Analysedaten und IR-Spektren konnte man jedoch entnehmen, daß neben Ausgangsmaterialien auch $(C_5H_5)_2ZrB_{10}H_{12} \cdot xC_4H_8O$ vorliegt. So findet man in den IR-Spektren beider Fraktionen ν(BH)-Banden bei ca. 2520 cm^{-1}, die recht breit und unstrukturiert sind, sowie im längerwelligen Bereich ab 1500 cm^{-1} Banden, die den verschiedenen Liganden - η^5-C_5H_5 und C_4H_8O - zugeordnet werden können.

3.4. Umsetzung von Tris-(cyclopentadienyl)-uranchlorid mit mit $KB_{10}H_{13}$

Zu einer bei -25°C frisch bereiteten Lösung von $KB_{10}H_{13}$ in Tetrahydrofuran wurde im stöchiometrischen Verhältnis $(C_5H_5)_3UCl$ gegeben und drei Tage lang gerührt. Dabei schlug die Farbe von kaffeebraun nach dunkelolivgrün um, und es entstand ein feiner Niederschlag, der hauptsächlich aus Kaliumchlorid bestand und keine in organischen Solvenzien löslichen Komponenten enthielt. Von der vom Niederschlag abfiltrierten Reaktionslösung wurde im Vakuum das Lösemittel abgezogen, der Rückstand schließlich im Hochvakuum weiter getrocknet. Es verblieb eine dunkelgrüne, glasige Substanz, die nach Elementaranalysen (C,H, B, U) die Zusammensetzung $(C_5H_5)_2U(B_{10}H_{13})_2 \cdot 4C_4H_8O$ hat, wobei, da das Produkt nicht

kristallin anfiel, der Tetrahydrofuran-Gehalt der Substanz nicht genau definiert ist. Insgesamt lieferten die Analysen keine völlig zuverlässigen Werte, jedoch ist das Verhältnis von U- zu B-Atomen recht genau 1:20.

Die Substanz ist in Lösung sehr sauerstoffempfindlich; bei Luftzutritt erfolgt Braunfärbung, und es fällt ein flockiger Niederschlag aus.

Das IR-Spektrum, aufgenommen mit einer Probe des glasigen Materials in Nujol-Verreibung, zeigt außer einer charakteristischen Bande im ν(BH)-Bereich bei ca. 2550 cm^{-1} und einer weiteren Bande bei 725 cm^{-1} keine deutlichen Absorptionen, Abb.55.

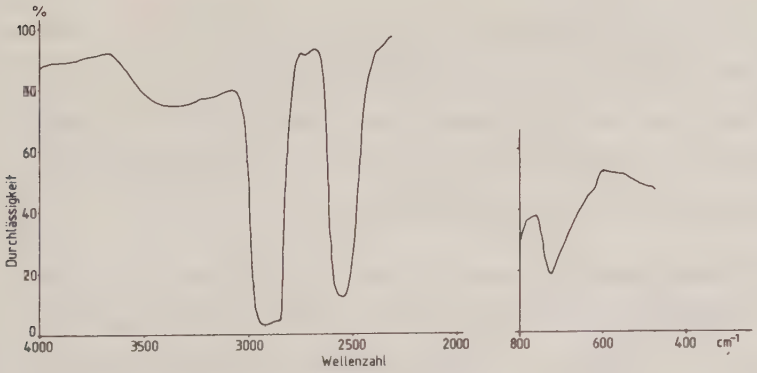


Abb.55: IR-Spektrum von $(C_5H_5)_2U(B_{10}H_{13})_2 \cdot xOC_4H_8$, Ausschnitte, Nujol-Verreibung, KBr-Platten

Das ^{1}H-NMR-Spektrum einer gesättigten benzolischen Lösung, Abb.56, zeigt ein Signal für die Protonen der C_5H_5-Gruppen

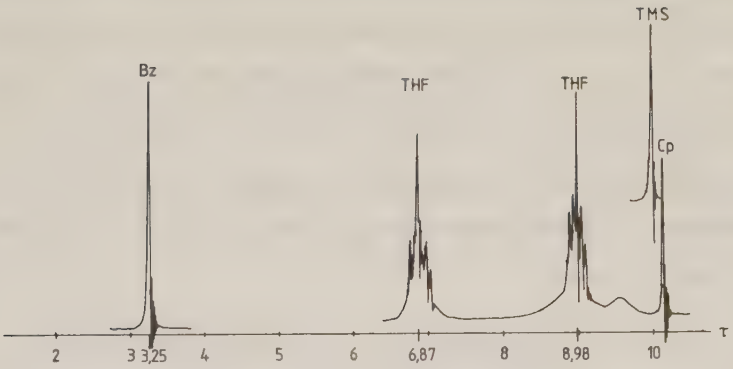


Abb. 56: ^{1}H-NMR-Spektrum von $(C_5H_5)_2U(B_{10}H_{13})_2$, 60 MHz, gesättigte benzolische Lösung, externer TMS-Standard

(Cp) bei 10,13τ sowie zwei Multipletts bei 8,98τ und 6,87τ , die dem in der Verbindungenthaltenen Tetrahydrofuran zuzuordnen sind. Die Lage der Signale ist - aufgrund des Paramagnetismus des vierwertigen Urans - etwas konzentrationsabhängig und somit nicht exakt definierbar.

Die ^{11}B-NMR-Spektren, Abbn. 57 und 58, sind, auch infolge der Zersetzung der Probe in ihrer Struktur nicht exakt analysierbar, zumal die Messung mit dem Kernresonanzspektrometer Varian XL-100 mit einer schon einen Tag alten Probe durchgeführt wurde und zum Zeitpunkt der Messung schon flockige Zersetzungsprodukte ausgefallen waren. Immerhin sind in dem XL-100-Spektrum vier Dubletts zu erkennen, ein Muster, das von $NaB_{10}H_{13}$ und z.B. von $(C_5H_5)_2TiB_{10}H_{13}$ schon bekannt ist[190].

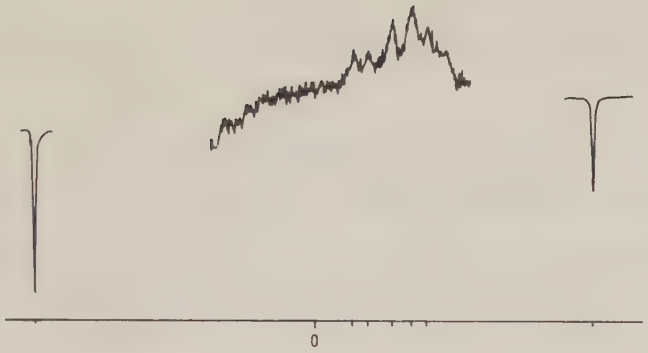


Abb. 57: ^{11}B-NMR-Spektrum von $(C_5H_5)_2U(B_{10}H_{13})_2 \cdot xC_4H_8O$, 32,1MHz, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$-Standard

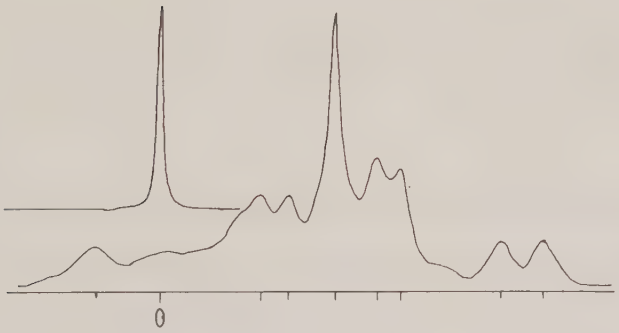


Abb. 58: ^{11}B-NMR-Spektrum von $(C_5H_5)_2U(B_{10}H_{13})_2 \cdot xC_4H_8O$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$-Standard, Varian XL-100, bezüglich der Protonen entkoppelt

Bemerkenswert ist eine Vereinfachung des ^{11}B-NMR-Spektrums bei Abkühlung der Probe auf -70°C, Abb.59.

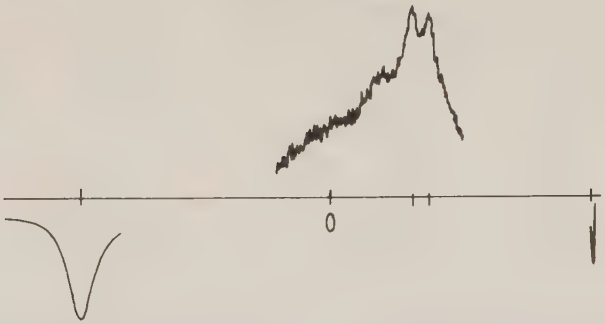


Abb. 59: ^{11}B-NMR-Spektrum von $(C_5H_5)_2U(B_{10}H_{13})_2 \cdot xC_4H_8O$, bei -70°C

3.5. Umsetzung von Tris-(cyclopentadienyl)-Uranchlorid mit $Na_2B_{10}H_{12}$

$(C_5H_5)_3UCl$ wurde mit $Na_2B_{10}H_{12}$ im Mol.-Verhältnis 2:1 in Tetrahydrofuran umgesetzt. Eine Farbveränderung oder irgendein anderes sichtbares Anzeichen für eine Reaktion traten nicht ein. Nach zwei Tagen wurde das Reaktionsgemisch vom Ungelösten abgefrittet, das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel, der Rückstand mit wenig Diäthyläther aufgenommen abfiltriert, mit Diäthyläther nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand konnte anhand der C-H-Analysen des Cl-Gehaltes und seines IR-Spektrums als Ausgangsmaterial identifiziert werden. Eine Reaktion hat demnach im wesentlichen nicht stattgefunden; Dies ist u.U. damit erklärbar, daß das eingesetzte $Na_2B_{10}H_{12}$

in Tetrahydrofuran so gut wie unlöslich ist.

3.6. Umsetzungen von $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$ und $(C_5H_5)(CO)_3WCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$

Durch Oxidation der Cyclopentadienylcarbonylmetallwasserstoff-Verbindungen $(C_5H_5)(CO)_3MH$ (M = Mo, W) kann man die dimeren Komplexe $[(C_5H_5)(CO)_3M]_2$ erhalten[191]. Die Tendenz zur Bildung dieser Dimeren sollte ausgenutzt werden, um zwei Mo- bzw. W-Atome in einen B_{10}-Käfig einzubauen. Aufgrund theoretischer Überlegungen bezüglich der Elektronenbilanz geschlossener Käfigsysteme[13] sollte eine Molybdän- bzw. Wolfram-Dekaboran-Verbindung der Zusammensetzung $[(C_5H_5)(CO)_2M]_2B_{10}H_{10}$ stabil sein. Umsetzungen von $(C_5H_5)(CO)_3MCl$ (M = Mo, W) mit $Na_2B_{10}H_{12}$ führten jedoch in keinem Fall zum Ziel. Führte man die Umsetzung bei Raumtemperatur durch, so fand im wesentlichen keine Reaktion statt; die Hauptmenge der eingesetzten Metallverbindungen konnte jeweils zurückgewonnen werden.

Führte man die Umsetzungen in siedendem Tetrahydrofuran durch, so wurden die Chloride $(C_5H_5)(CO)_3MCl$ (M = Mo, W) reduziert; man erhielt nur die dimeren Verbindungen $[(C_5H_5)(CO)_3M]_2$. Die Identifikation des $[(C_5H_5)(CO)_3Mo]_2$ geschah durch C-H-Analyse und durch Vergleich der IR-Spektren mit Literaturdaten[191,192], Abbn.60 - 62.

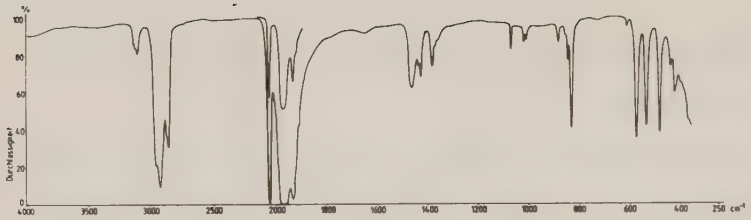


Abb. 60: IR-Spektrum von $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$, Nujol-Verreibung, KBr-Fenster

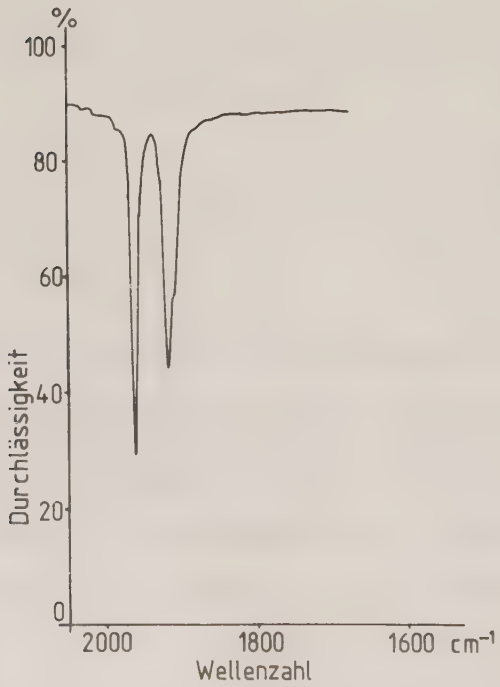


Abb. 61: IR-Spektrum des Dimeren $[(C_5H_5)(CO)_3Mo]_2$, ν(CO)-Bereich, Lösung in CCl_4, Schicht 0,1 mm, KBr-Küvette

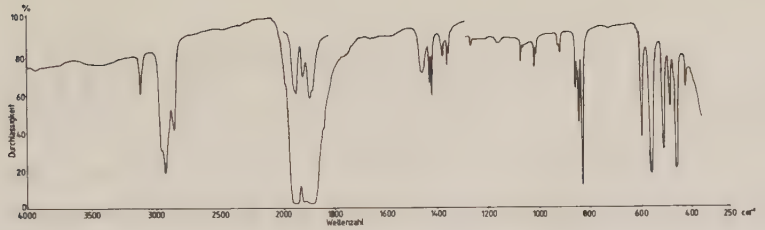


Abb. 62: IR-Spektrum des Dimeren $[(C_5H_5)(CO)_3Mo]_2$, Nujol-Verreibung, KBr-Fenster

Da die IR-Spektren von $[(C_5H_5)(CO)_3Mo]_2$ und $[(C_5H_5)(CO)_3W]_2$ praktisch identisch sind[191], genügte hier ein Vergleich der IR-Spektren zum Nachweis des $[(C_5H_5)(CO)_3W]_2$ aus der Umsetzung von $(C_5H_5)(CO)_3WCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$, Abbn. 63 und 64; diese Reaktion lieferte neben dem Dimeren eine große Menge verschiedener anderer Produkte, die nicht charakterisierbar waren.

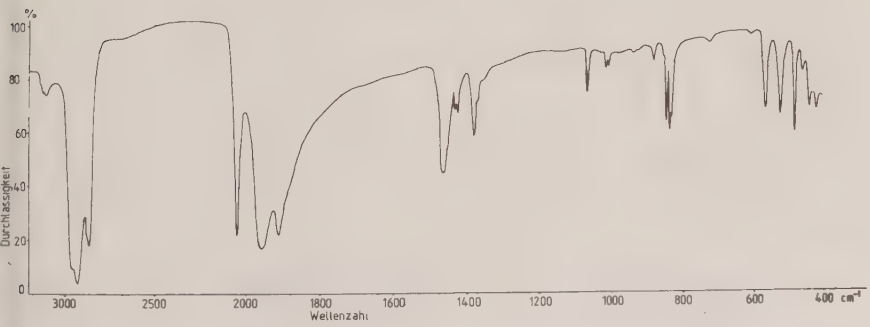


Abb.63: IR-Spektrum von $(C_5H_5)(CO)_3WCl$, Nujol-Verreibung, KBr-Platten

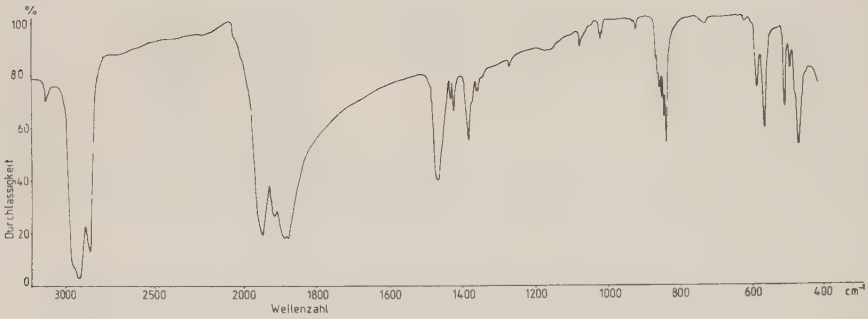


Abb.64: IR-Spektrum des Dimeren $[(C_5H_5)(CO)_3W]_2$, Nujol-Verreibung, KBr-Platten

C. Experimenteller Teil

1. Arbeitsmethoden und Geräte

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden unter Schutzgas gehandhabt. Als Schutzgas diente im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg auf Stahlflaschen abgefüllter und über BTS-Katalysator, Kaliumhydroxid, Blaugel und Phosphorpentoxid gereinigter Stickstoff.

Für Arbeiten unter Vakuum stand zunächst eine kleine Vakuumanlage der Firma Normag, Hofheim Ts.,zur Verfügung, später eine Hochvakuumanlage nach A. Stock mit angeschlossener automatischer Töpler-Pumpe der Firma Ströhlein.

2. Analysen

Die Bestimmung folgender Elemente erfolgte in der Zentralen Routine-Analytik des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg: C, H, Ti, Zn. Firma A. Bernhardt,Elbach führte die Bestimmung folgender Elemente aus: C, H,Au, B, Co, Fe, Ti, Zr, U.

Eine CO-Bestimmung erfolgte gasvolumetrisch nach der Töpler-Methode.

3. Spektroskopische Methoden

Für die Aufnahme von IR-Spektren stand ein Perkin Elmer 457 Grating Infrared Spectrophotometer zur Verfügung.

Die Aufnahme von Massenspektren erfolgte auf einem Varian CH 7 Massenspektrometer.

Kernresonanzspektren: ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian T 60-Kernresonanz-Spektrometer aufgenommen, ^{11}B-NMR-Spektren mit dem Varian HA 100 bzw. XL 100 Kernresonanzspektrometer.

4. Ausgangssubstanzen

4.1. Lösemittel

Die Reinigung der Lösemittel geschah nach Literaturverfahren[193]. Sie wurden dann durch Abdestillieren unter Stickstoff von Sauerstoff befreit und mit Stickstoff gesättigt.

4.2. Ausgangspräparate fremder Herkunft

$B_{10}H_{14}$, $NaBH_4$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$, $Co_2(CO)_8$, $(C_5H_5)_2TiCl_2$, $ZrCl_4$, $P(C_6H_5)_3$, $HAuCl_4 \cdot xH_2O$, Tl_2SO_4 standen im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität zur Verfügung bzw. wurden käuflich erworben. $Mn_2(CO)_{10}$ mußte vor Gebrauch durch Sublimation gereinigt werden. Alle anderen Substanzen waren ohne weitere Reinigung verwendbar. UCl_4 stellte freundlicherweise Herr B.Stutte zur Verfügung.

Folgende Ausgangsverbindungen mußten nach Literaturverfahren dargestellt werden:

4.3. B_2H_6

Diboran wird in einem 1-l-Dreihalskolben, bestückt mit Tropftrichter, Tieftemperatur-Rückflußkühler und Magnetrührfisch, entwickelt. Auf in Dimethoxyäthan suspendiertes $NaBH_4$ tropft man unter kräftigem Rühren die berechnete Menge $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ so zu, daß ein mittelstarker Gasstrom entsteht. Mitgerissene Äther- und Lösemitteldämpfe werden an dem mit Methanol/Trockeneis gekühlten Tieftemperaturkühler und in einer nachgeschalteten Kühlfalle, die ebenfalls mit Methanol/Trockeneis beschickt ist, auskondensiert. Das Diboran wird entweder direkt in Reaktionsgemische eingeleitet oder durch fraktioniertes Umkondensieren in einer Stock'schen Vakuumapparatur vor Verwendung gereinigt.

4.4. $Na_2B_{10}H_{12}$

$Na_2B_{10}H_{12}$ erhält man, indem man Dekaboran(14) und Natriumhydrid in ätherischer Suspension mehrere Tage lang unter Rückfluß kocht[95].

4.5. $KB_{10}H_{13}$

$KB_{10}H_{13}$ wird dargestellt durch Deprotonierung von $B_{10}H_{14}$ mit überschüssigem KOH bei ca. $-25^{\circ}C$. Die entstandene gelbe Lösung ist nach Filtration direkt verwendbar[94].

4.6. $ZnB_{10}H_{12}$

$ZnB_{10}H_{12}$ entsteht durch Umsetzung von Dekaboran(14) mit Diphenylzink[194].

4.7. $(C_6H_5)_2Zn$

Diphenylzink erhält man entweder nach S. Hilpert und G. Grüttner[195] durch Umsetzung von Diphenylquecksilber mit Zinkpulver oder durch Umsetzung des Grignard-Reagenz' Phenylmagnesiumchlorid mit wasserfreiem Zinkdichlorid[196].

4.8. $(C_5H_5)_2TiCl$

$(C_5H_5)_2TiCl$ entsteht durch Reduktion von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ mit aktivierter Aluminium-Folie in Tetrahydrofuran[197,198]. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Reduktion abfiltriert, die erhaltene grüne Lösung auf ca. $\frac{1}{3}$ eingeengt, zur Ausfällung der Titan(III)-Verbindung mit Diäthyläther versetzt und das ausgefallene $(C_5H_5)_2TiCl$ abfiltriert und bei ca. 0,1 Torr getrocknet.

4.9. $(C_5H_5)_2ZrCl_2$

$(C_5H_5)_2ZrCl_2$ wird aus $Na(C_5H_5)$ und $ZrCl_4$ dargestellt [199].

4.10. $(C_5H_5)_3UCl$

$(C_5H_5)_3UCl$ stellt man dar, indem man UCl_4 mit $Tl(C_5H_5)$ umsetzt[200]. $Tl(C_5H_5)$ selbst erhält man durch Reaktion von Tl_2SO_4 mit frisch destilliertem Cyclopentadien in wässriger Kalilauge. Das Rohprodukt muß vor Gebrauch sublimiert werden[201].

4.11. $(C_6H_5)_3PAuCl$

Triphenylphosphingoldchlorid erhält man durch Umsetzung von Tetrachlorogold(III)säure mit Triphenylphosphin in äthanolischer Lösung. Das durch diese Umsetzung erhaltene $(C_6H_5)_3PAuCl$ ist sehr rein und nach Abfiltrieren, Waschen mit Äthanol und Trocknen verwendbar. Als Arbeitsvorschrift diente das von Mann, Wells und Purdie für die Darstellung von Trialkylphosphingold-Komplexen angegebene Verfahren[203].

4.12. $Fe_3(CO)_{12}$

Aus $Fe(CO)_5$ und Triäthylamin entsteht beim Kochen in wäßriger Lösung $[(C_2H_5)_3NH][HFe_3(CO)_{11}]$. Aus dem Ammoniumsalz wird durch Kochen in salzsaurer methanolisch-wäßriger Lösung $Fe_3(CO)_{12}$ hergestellt. Das Rohprodukt wird durch Extraktion mit Petroläther umkristallisiert[204]

4.13. $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$, $(C_5H_5)(CO)_3WCl$

Zur Darstellung der beiden komplexen Metallhalogenide geht man von den Metallhexacarbonylen $Mo(CO)_6$ bzw. $W(CO)_6$ aus, die mit $Na(C_5H_5)$ zu den Natriumsalzen $Na[(C_5H_5)(CO)_3Mo]$ bzw. $Na[(C_5H_5)(CO)_3W]$ umgesetzt werden. Diese werden in situ durch Zugabe von Eisessig zu den Wasserstoffverbindungen $(C_5H_5)(CO)_3MH$ (M = Mo, W) weiter umgesetzt. Aus den eingedampften Reaktionsgemischen isoliert man dann die Wasserstoffverbindungen durch Vakuumsublimation. Die Chloride erhält man schließlich, indem man die Komplexe $(C_5H_5)(CO)_3MH$ mit CCl_4 umsetzt.[205]

5. Versuchsbeschreibungen

5.1. Umsetzung von $Co_2(CO)_8$ mit B_2H_6

Ansatz: $Co_2(CO)_8$: 5,0 g (14,6 mMol)

B_2H_6 aus 50 g $NaBH_4$ und 250 ml $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, ca. 1 Mol

Ein Autoklav von 0,5 l Inhalt mit Kühlmantel und Rühraufsatz wird mit einer Lösung der angegebenen Menge $Co_2(CO)_8$ in 250 ml Benzol beschickt, verschlossen, durch Füllen des Kühlmantels mit flüssigem Stickstoff auf -196°C abgekühlt und evakuiert. Danach kondensiert man das bereits vorher dargestellte Diboran in den Autoklaven. Nach dem Verschließen des Reaktionsgefäßes läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und ca. drei Tage lang reagieren. Nach dieser Zeit läßt man das unverbrauchte Diboran abblasen; die nunmehr tiefrote Lösung wird von unlöslichen Rückständen abgefrittet und auf ca. $\frac{1}{3}$ - $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens eingeengt. Nach Zugabe von Petroläther und Stehenlassen über Nacht erhält man nach Abfritten des gebildeten Niederschlags, Waschen mit wenig Petroläther und Trocknen im Vakuum $Co_6(CO)_{18}B$ in geringer Ausbeute.

Ausbeute: 0,6 g $Co_6(CO)_{18}B$ (21,3 % d. Th., nach Gl. 11)

Analysen: a) $C_{18}BCo_6O_{18}$, Formelgew. 868,40

b) $C_{19}BCo_6O_{19}$, Formelgew. 896,41

	C	B	Co	CO
ber. für a):	24,89%	1,24%	40,70%	18 Mol/Mol $Co_6(CO)_{18}B$
ber. für b):	25,45%	1,21%	39,42%	19 Mol/Mol $Co_6(CO)_{19}B$
gef. :	24,14%	0,98%	38,40%	18,01 Mol/Mol $Co_6(CO)_{18}B$
			bzw.	18,59 Mol/Mol$Co_6(CO)_{19}B$

CO-Bestimmung:

Zur CO-Bestimmung wurde eine Probe der Substanz nach Campbell und Nelson[206] mit Pyridinhydrobromid-perbromid in Dichlormethan zersetzt und das entstandene CO nach der Töpler-Methode mit einer automatischen Gassammelpumpe volumetrisch bestimmt.

5.2. Umsetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ mit B_2H_6 bei Raumtemperatur unter Druck

Ansatz: $Fe_3(CO)_{12}$: 13,91 g (20,71 mMol)
B_2H_6 aus 50 g $NaBH_4$ und 250 ml $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$,
ca. 1 Mol
Lösemittel : 250 ml Benzol

Der 500-ml-Autoklav wird mit den Reaktionspartnern beschickt, wie in Versuchsbeschreibung 5.1. angegeben. Man läßt dann auftauen und $3\frac{1}{2}$ Tage unter Rühren reagieren. Nach dieser Zeit wird das überschüssige Diboran abgelassen und der Autoklav geöffnet. Die entstandene tiefviolette Lösung engt man dann auf ca. 20% des ursprünglichen Volumens ein und versetzt mit 100 ml Petroläther. Der ausgefallene Niederschlag wird abgefrittet, mit Petroläther bis zur Farblosigkeit des ablaufenden Filtrats gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: wenige mg eines braunen pyrophoren Pulvers der Zusammensetzung $(CO)_9Fe_2B_5H_7$ (8)

Analysen: a) $C_9H_7B_5Fe_2O_9$, Formelgew. 424,90
b) $C_9H_8B_5Fe_2O_9$, Formelgew. 425,91

	C	H	B	Fe
ber. für a):	25,44%	1,66%	12,72%	26,29%
ber. für b):	25,38%	1,89%	12.69%	26.22%
gef. :	26,99%	3,51%	11,84%	24,89%

5.3. Umsetzung von $Fe_3(CO)_{12}$ mit B_2H_6 unter Atmosphärendruck in siedendem Benzol

Ansatz: $Fe_3(CO)_{12}$: 11,02 g (16.41 mMol)
B_2H_6 aus 50 g $NaBH_4$ und 250 ml $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, ca. 1 Mol

Die Reaktionsapparatur, bestehend aus einem 500-ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Magnetrührfisch und Rückflußkühler mit Quecksilber-Rückschlagventil wird mit 350 ml Benzol und der angegebenen Menge $Fe_2(CO)_{12}$ beschickt. Man erwärmt das Gemisch im Ölbad und leitet dann unter Rühren Diboran in mittelstarkem Strom ein. Das Diboran entwickelnde Reaktionsgemisch ist nach ca. 4 Stdn. verbraucht. Während dieser Zeit hat ist die Farbe der Reaktionslösung von dunkelgrün nach dunkelbraun umgeschlagen, und ein brauner Niederschlag hat sich gebildet. Nach beendeter Reaktion

läßt man das Gemisch abkühlen und über Nacht stehen. Anderntags wird das Lösemittel im Vakuum zu ca. 90% abgezogen und der Rückstand mit 100 ml Petroläther versetzt und kräftig geschüttelt. Man läßt dann wieder einige Stunden stehen, um die Fällung zu vervollständigen. Danach wird der Feststoff abgefrittet, mit Petroläther gewaschen, bis das Lösemittel farblos abläuft, und im Vakuum getrocknet. Man erhält schließlich braunes, pyrophores $(CO)_9Fe_2B_5H_7$

Ausbeute: 1,26 g (18,07% bez. auf einges. $Fe_3(CO)_{12}$)

Die Identität der in diesem Versuch gewonnenen Substanz mit dem Produkt aus Vers. 5.2. wurde durch Vergleich der IR-Spektren festgestellt.

5.4. Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit Diboran unter Atmosphärendruck in siedendem Benzol

Ansatz: $Fe_2(CO)_9$: 5,2 g (14.29 mMol)
B_2H_6 aus 50 g $NaBH_4$ und 250 ml $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, ca. 1 Mol

Die in Versuchsbeschreibung 5.3. angegebene Apparatur wird mit 300 ml Benzol und 5,2 g $Fe_2(CO)_9$ beschickt. Das Gemisch wird unter Rühren erwärmt; dabei tritt ein Farbumschlag nach grün ein (Bildung von $Fe_3(CO)_{12}$). Sobald die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 70°C gestiegen ist, beginnt man, B_2H_6 einzuleiten. Währenddessen steigert man die Temperatur weiter bis zum Siedepunkt des Benzols. Im weiteren Verlauf der

Reaktion schlägt die Farbe des Gemisches von grün nach braun um. Nach ca. 5 Stdn. sind $NaBH_4$ und $BF_3 \cdot O(C_2H_5)$ verbraucht, und die Reaktion ist damit beendet. Man läßt das Gemisch dann abkühlen und über Nacht stehen. Am nächsten Tag wird das Benzol im Vakuum zu ca. 90% abgezogen und das zurückbleibende Gemisch mit 100 ml Petroläther versetzt und kurz geschüttelt. Man läßt wieder einige Stunden stehen; danach wird der ausgefallene Feststoff abgefrittet und mit Petroläther gewaschen, bis das ablaufende Lösemittel farblos ist. Schließlich trocknet man den verbliebenen Feststoff im Vakuum.

Ausbeute: 0,6 g $(CO)_9Fe_2B_5H_7$ (9,88% bez. auf einges. $Fe_2(CO)_9$

Die Verbindung wurde anhand eines Vergleiches ihres IR-Spektrums mit denen der in den Versuchen 5.2. und 5.3. erhaltenen Substanzen als das schon bekannte $(CO)_9Fe_2B_5H_7$ erkannt.

5.5. Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit B_2H_6 bei Raumtemperatur unter erhöhtem Druck

Ansatz: $Fe(CO)_5$: 20 ml (29,14 g, 0,149 Mol) in 250 ml Benzol
B_2H_6 aus 50 g $NaBH_4$ und 250 ml $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, ca. 1 Mol

Der 500-ml- Autoklav mit Rührwerk und Kühlmantel wird mit den Reaktionspartnern unter sorgfältigem Luftausschluß beschickt wie in der Versuchsbeschreibung 5.1. angegeben.

Nach dem Auftauen rührt man das Gemisch drei Tage lang. Nach dem Abblasen des überschüssigen Diborans wird die Reaktionslösung in einen 500-ml-Stickstoffkolben überführt; Sie hat immer noch die Farbe des unveränderten Pentacarbonyleisens. Nach dem Eindampfen der Lösung im Vakuum verbleiben nur Spuren weißlicher und bräunlichgelber flockiger Substanzen, die nicht charakterisiert werden können. Eine Reaktion hat im wesentlichen nicht stattgefunden.

5.6. Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit B_2H_6 bei erhöhter Temperatur unter Atmosphärendruck

Ansatz: $Fe(CO)_5$: 5 ml (7,285 g, 37,19 mMol)
B_2H_6 aus 50 g $NaBH_4$ und 250 ml $BF_3 \cdot O(C_2H_5)$, ca. 1 Mol
Lösemittel : 170 ml Benzol

Ein 250-ml-Dreihalskolben, bestückt mit Magnetrührfisch, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler, der mit einem Quecksilber-Rückschlagventil verschlossen ist, wird mit der Lösung des $Fe(CO)_5$ in Benzol beschickt. Dann leitet man in mäßig starkem Strom Diboran ein und steigert die Temperatur auf 70°C. Dabei färbt sich die Lösung zunächst leicht grünlich, später hellbraun, und eine leichte Trübung tritt ein. Nach ca. 3 Stdn ist das $NaBH_4$ verbraucht. Man läßt das Reaktionsgemisch abkühlen und über Nacht stehen. Anderntags wird das Lösemittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Petroläther aufgenommen; die ausgefallenen

braunen Flocken werden abgefrittet. Es werden keine wäg- oder charakterisierbaren Substanzmengen erhalten.

5.7. Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit B_2H_6 unter Druck

Ansatz: $Mn_2(CO)_{10}$: 1,85 g (4,74 nMol)
B_2H_6 aus 65 g $NaBH_4$ und 28o ml $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$,
ca. 1,3 Mol
Lösemittel: 300 ml Benzol

Der 500-ml-Autoklav mit Rührаufsatz und Kühlmantel wird mit den Reaktionspartnern beschickt, wie in Versuch 5.1. beschrieben. Entsprechend wird weiter verfahren. Die Verweildauer des Reaktionsgemisches im Autoklaven beträgt 4 Tage. Nach dieser Zeit wird das überschüssige Diboran abgelassen, der Autoklav geöffnet, die immer noch gelbe Lösung eingedampft. Der Rückstand besteht aus unverändertem $Mn_2(CO)_{10}$, wie die IR-Spektren zeigen.

5.8. Umsetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ mit B_2H_6 unter Atmosphärendruck in siedendem Benzol

Ansatz: $Mn_2(CO)_{10}$: 2,35 g (6,49 mMol)
B_2H_6 aus 50 g $NaBH_4$ und 250 ml $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$,
Lösemittel: 170 ml Benzol

Die in Versuch 5.6. beschriebene Apparatur wird mit der ben-

zolischen Lösung des $Mn_2(CO)_{10}$ beschickt; die Lösung wird auf Siedetemperatur erwärmt. Unter Rühren wird B_2H_6 mit einer Geschwindigkeit von ca. 10 Blasen/sec eingeleitet. Die Prozedur ist nach etwa 6 Stdn. beendet. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen über Nacht dampft man die Lösung im Vakuum bis zur Trockene ein. Der Rückstand bestand nach dessen IR-Spektrum hauptsächlich aus $Mn_2(CO)_{10}$.

5.9. Umsetzung von $(C_6H_5)_3PAuCl$ mit B_2H_6

Ansatz: $(C_6H_5)_3PAuCl$: 3,94 g (7,96 mMol)
B_2H_6 aus 50 g $NaBH_4$ und 250 ml $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$,
Lösemittel: 150 ml Benzol

Die in Vers. 5.6. beschriebene Apparatur wird mit 3,94 g $(C_6H_5)_3PAuCl$, gelöst in 150ml Benzol, beschickt. In die Lösung wird Diboran eingeleitet. Sie färbt sich daraufhin sofort violett, später tief schwarzbraun. Während des Einleitens von B_2H_6 wird die Temperatur auf 50°C gesteigert. Nach einer halben bis einer Stunde flockt ein dunkler Niederschlag aus, die überstehende Lösung ist nahezu farblos. Die Reaktion ist damit beendet. Der Niederschlag wird vorsichtig über eine D4-Umkehrfritte abfiltriert und in möglichst wenig Dichlormethan gelöst. Dabei entsteht eine tief dunkelrote Lösung, aus der man durch Versetzen mit Petroläther, Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum ein braunschwarzes Pulver der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3PAu_4$ erhält.

Ausbeute: 600 mg $(C_6H_5)_3PAu_4$ (7,1 %, bz. auf einges. $(C_6H_5)_3PAuCl$)

Analysen: $C_{18}H_{15}Au_4P$, Formelgew. 1050,13

	C	H	Au	B	P	Cl
ber.:	20,59%	1,43%	75.02%	0	2,94	0
gef.:	19,46%	1,48	74,20%	0,08%	0,91%	0 (qualit.)

5.10. Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl$ mit $ZnB_{10}H_{12}\cdot 2{,}5\ O(C_2H_5)_2$

Ansatz: $(C_5H_5)_2TiCl$: 0,52 g (2,43 mMol)

$ZnB_{10}H_{12}\cdot 2{,}5\ O(C_2H_5)_2$: 0,99 g (2,63 mMol)

Zu einer Lösung von 0,52 g $(C_5H_5)_2TiCl$ in 250 ml Tetrahydrofuran werden 0,99 g $ZnB_{10}H_{12}\cdot 2{,}5\ O(C_2H_5)_2$, gelöst in 25 ml Dichlormethan, getropft. Dabei scheidet sich sofort ein helltürkisfarbener Niederschlag aus, der nach beendeter Reaktion abgefrittet, dreimal mit Tetrahydrofuran und mit Diäthyläther gewaschen und anschließend getrocknet wird. Zur weiteren Reinigung löst man das Rohprodukt in der eben ausreichenden Menge Aceton; zu dieser Lösung wird bis zur beginnenden Trübung Tetrahydrofuran gegeben. Danach läßt man einige Tage bei -20°C stehen. Auf diese Weise erhält man dunkelgrüne durchscheinende derb-prismatische Kristalle von

$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti\cdot OC_4H_8\cdot OC_3H_6]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]\cdot OC_4H_8$

Ausbeute: 0,693 g Rohprodukt (ca. 55% d. Th.)

Analysen: $C_{38}H_{80}B_{20}O_5Ti_2Zn$, Mol.-Gew. 994,44

	C	H	B	Ti	Zn
ber.:	45,90%	8,11%	21,75%	9,63%	6,57%
gef.:	45,61%	8,12%	22,03%	9.82%	7,08%

Zur Röntgenstrukturanalyse wurden Kristalle von ca. 0.3 mm Durchmesser ausgesucht und unter Stickstoff in Quarzkapillaren gleichen Durchmessers eingeschmolzen.

5.11. Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$

Ansatz: $(C_2H_5)_2TiCl$: 6,35 g (14,87 mMol)

$Na_2B_{10}H_{12}$: 2,23 g (13,42 mMol)

$(C_5H_5)_2TiCl$ und $Na_2B_{10}H_{12}$ werden in 80 ml Tetrahydrofuran gegeben und mehrere Tage lang gerührt. Das Reaktionsgemisch verändert sich während dieser Zeit nicht sichtbar. Nach drei bis vier Tagen filtriert man das Reaktionsgemisch und zieht vom Filtrat das Lösemittel im Vakuum ab. Zurück bleibt ein zähes dunkelgrünes Öl, das bei weiterer Trocknung im Hochvakuum zu einer glasigen Masse erstarrt. Man erhält kristallines Produkt, wenn man das glasige Material wieder in wenig Tetrahydrofuran aufnimmt und mehrere Wochen lang bei -20°C stehen läßt. Das kristalline, äußerst luftempfimdliche Produkt wird abfiltriert, mit wenig Diäthyläther gewaschen und kurz getrocknet : türkisfarbene prismatische Kristalle.

Ausbeute: 0,86 g $[(C_5H_5)_2Ti \cdot OC_4H_8]_2B_{10}H_{12}$ (9,32% d. Th.)

Analysen: $C_{28}H_{48}B_{10}O_2Ti$, Mol.-Gew. 620,60

	C	H	B	Ti
ber.:	54,19%	7,98%	17,42%	15,44%
gef.:	40,27%	7,28%	16,40%	14,90%

(Bei Substanzen mit hohem Bor-Gehalt werden die C-Werte häufig zu niedrig gefunden)

Gewinnung von Kristallen für die Röntgenstrukturanalyse)

Eine geringe Menge Substanz wird in der eben ausreichenden Menge Tetrahydrofuran bei 40°C gelöst. Die Lösung wird in einem Wasserbad gleicher Temperatur in ein Dewar-Gefäß gestellt, und das Dewar-Gefäß wird verschlossen. Darin läßt man die Lösung langsam zunächst auf Raumtemperatur, danach im Kühlraum bis auf 5°C abkühlen. Nach 4 bis u.U. 8 Wochen erhält man derb-prismatische Kristalle von ca. 0,1 mm - 1 mm Durchmesser. Einige Kristalle von ca. 0,3 mm Durchmesser werden in Quarzkapillaren gleicher Weite eingeschmolzen.

5.12. Umsetzung von $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ mit $ZnB_{10}H_{12}$

Ansatz: $(C_5H_5)_2ZrCl_2$: 1,81 g (6,19 mMol)

$ZnB_{10}H_{12}\cdot 2,5\ O(C_2H_5)_2$: 2,30 g (6,20 mMol)

$(C_5H_5)_2ZrCl_2$ und $ZnB_{10}H_{12}\cdot 2,5\ O(C_2H_5)_2$ werden in einem 250-ml-Stickstoffkolben in 170 ml Tetrahydrofuran eingetragen und das Gemisch ca. 5 Stdn. gerührt. Währenddessen tritt keine sichtbare Veränderung ein. Die Reaktionslösung wird dann im Vakuum auf 50% des Anfangsvolumens eingeengt. Die dabei ausgefallenen gelblichen Kristalle werden abgefrittet, mit wenig Diäthyläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: wenige mg gelblicher Kristalle, in denen IR-spektroskopisch noch Ausgangssubstanz nachgewiesen werden kann. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum der in Vers. 5.10. dargestellten Ti-Verbindung ergibt daneben wahrscheinlich das Vorliegen von $(C_5H_5)_2ZrB_{10}H_{12}$ bzw. $[(C_5H_5)_2Zr][Zn(B_{10}H_{12})_2]$.

Aus der Mutterlauge läßt sich durch weiteres Einengen noch eine zweite Fraktion Substanz gewinnen die ebenfalls mehrere Bestandteile enthält, u.a. auch eine weiße Verbindung. Ansonsten sind in ihr nach den IR-Spektrum die gleichen Verbindungen enthalten wie in Fraktion 1, wenn auch in anderem Mengenverhältnis. Eine Trennung der Substanzgemische gelang weder durch Umkristallisieren noch durch Säulenchromatographie.

Analysen, mögliche Verbindungen:

a) $ZnB_{10}H_{12} \cdot 2\ OC_4H_8$, $C_8H_{28}B_{10}O_2Zn$, Mol.-Gew. 329,79

b) $(C_5H_5)_2ZrB_{10}H_{12} \cdot 2\ OC_4H_8$, $C_{18}H_{38}B_{10}O_2Zr$, Mol.-Gew. 485,83

c) $(C_5H_5)_2ZrB_{10}H_{12}$, $C_{10}H_{22}B_{10}Zr$, Mol.-Gew. 341,62

d) $[(C_5H_5)_2Zr \cdot (OC_4H_8)_2]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]$, $C_{18}H_{90}B_{20}O_2ZnZr$, Mol.-Gew. 671,41

	C	H	B	Zn	Zr
ber. für a):	29,13%	8,55%	32,78%	19,82%	
für b):	44,50%	7,88%	22,25%		18,77%
für c):	35,16%	11,57%	31,64%		26,70%
für d):	32,20%	7,51%	32,20%	9,74%	13,58%
gefunden:					
Frakt. 1 :	20,23%	7,24%	20,94%		
Frakt. 2 :	29,63%	7,71%	29,58%	11,92%	4,10%

5.13. Umsetzung von $(C_5H_5)_3UCl$ mit $KB_{10}H_{13}$

Ansatz: $(C_5H_5)_3UCl$: 4,5 g (9,60 mMol)
$KB_{10}H_{13}$ in Tetrahydrofuran-Lösung aus
1,2 g $B_{10}H_{14}$ (9,82 mMol)

Zu der Lösung von $KB_{10}H_{13}$ in 200 ml Tetrahydrofuran wird das $(C_5H_5)_3UCl$ gegeben; das Reaktionsgemisch wird 20 Stdn. lang gerührt. Dabei verfärbt sich die Lösung von dunkelbraun nach dunkelgrün. Danach frittet man das Reaktionsgemisch vom Ungelösten ab und dampft das Filtrat im Vakuum, zuletzt im Hochvakuum bis zur Trockene ein. Zurück bleibt eine dunkelgrüne glasige Substanz: $(C_5H_5)_2U(B_{10}H_{13})_2 \cdot OC_4H_8$.

Ausbeute: 2,1 g (24,33% d. Th.)

Analysen: $C_{26}H_{68}B_{20}O_4U$, Mol.-Gew. 899,08

	C	H	B	U
ber.:	34,73%	7,62%	24,05%	26,47%
gef.:	16,53%	5,24%	20,65%	26,90%

(Bei stark Bor-haltigen Substanzen wird der C-Wert häufig zu niedrig gefunden; der Tetrahydrofuran-Gehalt ist wegen des glasigen Zustands der Verbindung nicht definiert)

5.14. Umsetzung von $(C_5H_5)_3UCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$

Ansatz: $(C_5H_5)_3UCl$: 7,62 g (16,27 mMol)
$Na_2B_{10}H_{12}$: 1,24 g (7,38 mMol)

Ein 100-ml-Stickstoffkolben wird mit 80 ml Tetrahydrofuran,

dem $(C_5H_5)_3UCl$ und dem $Na_2B_{10}H_{12}$ beschickt und das Rektionsgemisch 2 Tage lang gerührt. Eine farbliche Veränderung tritt während dieser Zeit nicht ein. Das Gemisch wird dann abgefrittet, das Filtrat weitgehend eingeengt und mit Diäthyläther versetzt. Der ausgefallene braune Niederschlag wird abgefrittet, mit wenig Diäthyläther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Niederschlag erweist sich nach Analysen und IR-Spektrum als $(C_5H_5)_3UCl$.

Analyse: $C_{15}H_{15}ClU$ (Mol.-Gew.899,08)

	C	H	U	B
ber.:	38,45%	3,23%	50,80%	
gef.:	33,25%	3,44%	45,86%	4,63%

(Cl wurde qualitativ nachgewiesen; das Produkt war, da 4,36% Bor gefunden wurden , verunreinigt)

5.15. Umsetzung von $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ in siedendem Tetrahydofuran

Ansatz: $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$: 5,08 g (18,11 mMol)
$Na_2B_{10}H_{12}$: 1,25 g (8,73 mMol)

Ein 100-ml-Sickstoffkolben mit Magnetrührfisch und Rückfluß-kühler, der mit einem Quecksilber-Rückschlagventil verschlossen ist, wird mit 80 ml Tetrahydrofuran, dem $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$ und dem $Na_2B_{10}H_{12}$ beschickt; das Gemisch wird 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach filtriert man die nunmehr tiefrote

Lösung vom Ungelösten ab , engt das Filtrat im Vakuum zu 80% ein und versetzt den Rückstand mit 20 ml Diäthyläther. Die ausgefallenen Kristalle werden abgefrittet, mit wenig Diäthyläther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.803 g $[(C_5H_5)(CO)_3Mo]_2$ (40,62% d. Th., bez. auf einges. $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$), dunkelviolette Kristalle

Analysen: $C_{16}H_{10}O_6Mo_2$, Mol.-Gew. 490,13

	C	H
ber.:	39,21%	2,06%
gef.:	39,37%	1,97%

5.16. Umsetzung von $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ in Diäthyläther bei Raumtemperatur.

Ansatz: $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$: 6,75 g (24,08 mMol)
$Na_2B_{10}H_{12}$: 1,6 g (11,18 mMol)

$(C_5H_5)(CO)_3MoCl$ und $Na_2B_{10}H_{12}$ werden in 80 ml Diäthyläther 2 Tage lang gerührt. Danach filtriert man das Gemisch vom Ungelösten ab und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Die ausgeschiedene orangerote Festsubstanz wird abgefrittet, mit wenig Diäthyläther gewaschen und getrocknet. Die Festsubstanz ist die Ausgangsverbindung $(C_5H_5)(CO)_3MoCl$, wie durch Vergleich der IR-Spektren festgestellt wurde.

5.17. Umsetzung von $(C_5H_5)(CO)_3WCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ in siedendem Tetrahydrofuran

Ansatz: $(C_5H_5)(CO)_3WCl$: 3,08 g (8,36 mMol)
$Na_2B_{10}H_{12}$: 0,684 g (4,78 mMol)

$(C_5H_5)(CO)_3WCl$ und $Na_2B_{10}H_{12}$ werden drei Tage lang in 80 ml Tetrahydrofuran unter Rückfluß gekocht. Danach läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen und über Nacht stehen. Anderntags wird das nunmehr tiefrote Reaktionsgemisch von Ungelösten abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Dabei scheidet sich eine geringe Menge des Dimeren $[(C_5H_5)(CO)_3W]_2$ aus, die abgefrittet, mit wenig Diäthyläther gewaschen und getrocknet wird. Die Identität der dunkel purpurfarbenen Substanz mit $[(C_5H_5)(CO)_3W]_2$ kann IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Von dem Filtrat wird das gesamte Lösemittel abgezogen; es bleibt dann ein zähes dunkelrotes Öl zurück. Dabei handelt es sich um ein Gemisch verschiedener Substanzen; eine Trennung durch Säulenchromatographie über Silicagel mit $(C_2H_5)_2O$/ Petroläther als Laufmittel gelang jedoch nicht.

5.18. Umsetzung von $(C_5H_5)(CO)_3WCl$ mit $Na_2B_{10}H_{12}$ in Diäthyläther bei Raumtemperatur

Ansatz: $(C_5H_5)(CO)_3WCl$: 2,0 g (5,43 mMol)
$Na_2B_{10}H_{12}$: 0,457 g (3,19 mMol)

$(C_5H_5(CO)_3WCl$ und $Na_2B_{10}H_{12}$ werden in 80 ml Diäthyläther 3 Tage lang gerührt. Danach filtriert man das Gemisch vom Ungelösten ab und engt das Filtrat im Vakuum auf 20% des ursprünglichen Volumens ein. Die ausgefallenen Kristalle

werden abgefrittet, mit wenig Diäthyläther gewaschen und getrocknet. Die Identität der erhaltenen Substanz mit der Ausgangsverbindung $(C_5H_5)(CO)_3WCl$ kann IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

D. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt im ersten Teil die Umsetzungen verschiedener Metallcarbonyle sowie von Triphenylphosphingoldchlorid mit Diboran.

Bei der Umsetzung von Dodekacarbonyltetrakobalt mit Diboran bei 70°C entsteht ein Komplex mit der nach den Elementaranalysen wahrscheinlichen Zusammensetzung $(CO)_7Co_3B_5H_{10}$; bei der Reaktion von Oktacarbonyldikobalt mit Diboran unter Druck erhält man eine Verbindung der Zusammensetzung $(CO)_{18}Co_6B$ als rotviolette, in feinverteiltem Zustand pyrophore Substanz. Sie bildet nadel- bis lanzettförmige, häufig zu Sternchen verwachsene Kristalle, die leicht zerfasern. Bisher gelang es nicht, ihre Struktur zu ermitteln, so daß nur ein Strukturvorschlag gemacht werden kann, Abb. 35. Der Komplex läßt sich auch aus $Co_2(CO)_8$ und BBr_3 darstellen[43,44].

Dodekacarbonyltrieisen wird mit Diboran sowohl bei Raumtemperatur unter erhöhtem Druck als auch bei erhöhter Temperatur unter Atmosphärendruck umgesetzt. In beiden Fällen entsteht eine braune, pulvrige, pyrophore Substanz der Zusammensetzung $(CO)_9Fe_3B_5H_7$. Der angegebene Strukturvorschlag ergibt sich aus einem Vergleich mit anderen Metall-Pentaboran-Komplexen, siehe Abbn. 38 u. 39.

Läßt man Enneacarbonyldieisen mit Diboran in siedendem Benzol reagieren, so wird zunächst Dodekacarbonyltrieisen gebildet, das dann zu der schon bekannten Verbindung $(CO)_9Fe_3B_5H_7$ weiterreagiert.

Pentacarbonyleisen und Dekacarbonyldimangan reagieren mit Diboran weder unter erhöhtem Druck noch bei erhöhter Temperatur bis ca. 80°C.

Bei der Reaktion von Triphenylphosphingoldchlorid mit Diboran entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}Au_4P$, die am besten als $(C_6H_5)_3PAu_4$ formuliert werden kann. Ob in dieser Verbindung käfig- oder kettenförmige Au_n-Gruppierungen vorliegen, konnte bisher nicht geklärt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit werden Untersuchungen von Reaktionen verschiedener Übergangsmetallkomplexe mit den Anionen $[B_{10}H_{12}]^{2-}$ und $[B_{10}H_{13}]^-$ beschrieben.

Die Umsetzung von $(C_5H_5)_2TiCl$ mit $ZnB_{10}H_{12}\cdot x\ O(C_2H_5)_2$ liefert den ionischen Komplex $[(C_5H_5)_2Ti\cdot OC_4H_8\cdot OC_3H_6]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2]\cdot OC_4H_8$ dessen Struktur von R. Allmann und V. Bätzel aufgeklärt wurde.[186] Der Komplex, Abbn.49 u. 51, enthält das schon bekannte Anion $[Zn(B_{10}H_{12})_2]^{2-}$ [134].

Mit $Na_2B_{10}H_{12}$ entsteht aus $(C_5H_5)_2TiCl$ die Verbindung $[(C_5H_5)_2Ti]_2B_{10}H_{12}\cdot 2\ OC_4H_8$, in der wahrscheinlich ebenfalls ionische Verhältnisse vorliegen. Eine Strukturaufklärung mittels dreidimensionaler Röntgenstrukturanalyse ist noch nicht abgeschlossen.

Die Umsetzung von $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ mit $ZnB_{10}H_{12}\cdot x\ O(C_2H_5)_2$ liefert ein Gemisch mehrerer Substanzen, in dem wahrscheinlich auch $(C_5H_5)_2ZrB_{10}H_{12}$ enthalten ist.

Aus $(C_5H_5)_3UCl$ und $KB_{10}H_{13}$ erhält man $(C_5H_5)_2U(B_{10}H_{13})_2 \cdot x\ OC_4H_8$, eine grüne glasartige Verbindung. Bemerkenswert ist hier die Verdrängung eines $C_5H_5^-$-Liganden durch ein $B_{10}H_{13}^-$-Ion. Mit $Na_2B_{10}H_{12}$ reagiert $(C_5H_5)_3UCl$ nicht.

Setzt man $(C_5H_5)(CO)_3MCl$ (M = Mo, W) mit $Na_2B_{10}H_{12}$ in siedendem Tetrahydrofuran um, so entstehen die Dimeren $[(C_5H_5)(CO)_3M]_2$. Bei Raumtemperatur findet keine Reaktion statt.

Dimetalldekaboran- Komplexe mit geschlossener Käfigstruktur (Ikosaeder) konnten somit durch die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen nicht erhalten werden.

Ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht, und zwar über die Verbindungen

$Co_6(CO)_{18}B$ [43] und

$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti \cdot OC_4H_8 \cdot OC_3H_6]_2[Zn(B_{10}H_{12})_2] \cdot OC_4H_8$ [186].

E. Literaturverzeichnis

1. a) vgl. A. Stock, Hydrides of Boron and Silicon, 1933, Ithaca, New York

siehe auch

b) A. Stock u. C. Massenez, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 3529 (1912)

c) A. Stock u. K Friederici, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 1959 (1913)

d) A. Stock, K. Friederici u. O. Priess, ibid., p 3353

2. z. B. W. Hieber, F. Mühlbauer u. E. A. Ehmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 65, 1090 (1932)

3. W. N. Lipscomb, Boron Hydrides, 1963 Benjamin, New York

4. E. Wiberg u. E. Amberger, Hydrides of the Elements of Main Groups I - IV, pp 81 - 380, 1971 Elsevier, Amsterdam, London, New York

5. E. L. Muetterties Hrsg., Boron Hydride Chemistry, 1975 Acad. Press, New York, San Francisco, London

6. R. N. Grimes, Carboranes, 1970 Acad. Press, New York

7. siehe auch jährlich erscheinende Übersichtsartikel in J. Organometal. Chem., Ann. Surv.

8. L. I. Zakharkin u. V. N. Kalinin,
Russ. Chem. Rev. 43,551 (1974), sowie dort zit. Literatur.

9. E. W. Abel u. F. G. A. Stone
Quart. Rev. 23, 325 ff (1969)

10. E. W. Abel u. F. G. A. Stone,
Quart. Rev. 24, 498 ff (1970)

11. P. Chini,
Inorg. Chim. Acta Rev. 2, 31 (1968)

12. B. Stutte, Dissertation,
Philipps-Universität Marburg,1977, sowie dort zit. Literatur

13. K. Wade, Chemistry in Britain 11, 177 ff (1975)

14. K. Wade, Electron Deficient Compounds,
1971, London

15. M. R. Churchill, J. Wormald, J. Knight u. M. J. Mays,
J.C.S. Chem. Commun. 1970, 458

16. E. R. Corey, L. F. Dahl u. W. Beck,
J. Amer. Chem Soc. 85, 1202 (1963)

17. A. Sirigu, M. Bianchi u. E. Benedetti,
J.C.S. Chem. Commun. 1969, 596

18. E. H. Braye, L. F. Dahl, W. Hübel u. D. L. Wampler,
J. Amer. Chem. Soc. 84, 4633 (1962)

19. D. M. P. Mingos,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 133

20. G. Longoni, P. Chini u. A. Cavalieri,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 5036 (1975)

21. S. Martinengo, P. Chini, G. Giordano, A. Ceriotti,
V. G. Albano u. G. Ciani,
J. Organometal. Chem. 88, 375 (1975)

22. V. G. Albano, P. Bellon u. G. Ciani
J.C.S. Chem. Commun. 1969, 1024

23. V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Ciani,
S. Martinengo u. W. M. Asker,
J.C.S. Chem. Commun.1975, 859

24. J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni
u. S. Martinengo,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 2616 (1974)

25. G. Longoni u. P. Chini,
Inorg. Chem. 15, 3029 (1976)

26. R. B. King, Inorg. Chem. 5, 2227 (1966)

27. F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Anorganische Chemie,
1968 Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

28. D. B. W. Yawney u. F. G. A. Stone
J.C. S. Chem. Commun. 1968, 619

29. P. Chini, A. Cavalieri u. S. Martinengo
J. C. S. Chem. Commun. 1969, 1029

30. K. Bartl, Diplomarbeit,
Philipps-Universität Marburg, 1977

31. M. R. Churchill, J. Wormald, J. Knight u. M.J. Mays,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 3073, (1971)

32. B. F. G. Johnson, R. D. Johnston u. J. Lewis,
J. Chem. Soc. (A), 1968, 2865

33. R. Mason u. W. R. Robinson,
J. C. S. Chem. Commun. 1968, 468

34. V. G. Albano, P. Chini, S. Marinengo, M. Sansoni u.
D. Strumolo,
J. C. S. Chem. Commun. 1974, 299

35. V. G. Albano, M. Sansoni, P. Chini u. S. Martinengo,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 651

36. V. G. Albano, M. Sansoni, P. Chini, S. Martinengo
u. D. Strumolo,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 970

37. C. R. Eady, B. F. G. Johnson u. J. Lewis,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 839

38. R. Markby, J. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton u.
H. W. Sternberg,
J. Amer. Chem. Soc. 80, 6529 (1958)

39. z. B.
a) D. Seyferth, G. H. Williams u. C. L. Nivert
Inog. Chem. 16, 758 (1977)

b) D. Seyferth, M. O. Nestle u. C. S. Eschbach
J. Amer. Chem. Soc. 98, 6726 (1976)

40. P. W. Sutton u. L. F. Dahl
J. Amer. Chem. Soc. 89, 261 (1967)

41. B. H. Robinson u. W. S. Tham
J. Chem. Soc. (A) 1968, 1784

42. F. Klanberg, W. B. Askew u. L. J. Guggenberger,
Inorg. Chem. 7, 2265 (1968)

43. G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt u. R. Pfeil,
J. Organometal.Chem. 86, 257 (1975)

44. V. Bätzel, Dissertation,
Philipps-Universität Marburg 1975

45. G. Schmid u. V. Bätzel
J. Organometal.Chem. 46, 149 (1972)

46. V. Bätzel, U. Müller u. R. Allmann
J. Organometal. Chem. 102, 109 (1975)

47. V. Bätzel, Z. Naturforsch. 31b, 342 (1976)

48. G. Schmid u. B. Stutte,
J. Organometal. Chem. 113, 67 (1976)

49. C. D. Mann, A. L. Clealand, S. A. Fieldhouse,
B. H. Freeland u. R. J. O'Brien,
J. Organometal. Chem. 24, C 61 (1971)

50. L. Markó, G. Bor, E. Klumpp, B. Markó u. G. Almasy, Chem. Ber. 96, 955 (1963)

51. C. H. Wei u. L. F. Dahl, Inorg. Chem. 6, 1229 (1967)

52. E. Klumpp, L. Markó u. G. Bor, Chem. Ber. 100, 1451,(1967), siehe auch dort zit. Literatur.

53. E. Klumpp, L. Markó u. G. Bor, Chem. Ber. 97 926 (1964)

54. D. L. Stevenson, V. R. Magnuson u. L. F. Dahl J. Amer. Chem.Soc. 89, 3727 (1967)

55. C. H. Wei u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3977 (1968)

56. C. E. Strouse u. L. F. Dahl, 15th ACS Meeting, Minneapolis, Abstr. of Papers INOR 180 (1969)

57. C. E. Strouse u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 93,6032 (1973)

58. G. Bor, Proc. Symp. Coord. Chem., Tihany, Ung., 361 (1964), Pub. Budapest 1965, zit. nach C.A. 65, 1593 (1966)

59. D. L. Stevenson, C. H. Wei u. L. F.Dahl J. Amer. Chem. Soc. 93, 6027 (1971)

60. S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor u. B. Markó,
J. Organometal. Chem. 1,373 (1964)

61. L. F. Dahl u. P.W. Sutton
Inorg. Chem. 2, 1067 (1963)

62. C. H. Wei u. L. F. Dahl,
Inorg. Chem. 4, 493 (1965)

63. L. F. Dahl in:
M. Cais, Proc. 11th Intl. Conf. Coord. Chem.,
Haifa-Jerusalem, 244 (1968)

64. l.c. 54, p 3731, Fußnote

65. R. Bau, B. Don, R. Greatrex, R. J. Haines, R. A. Love u. R. D. Wilson,
Inorg. Chem. 14, 3021 (1975)

66. A. S. Foust, M. S. Foster u. L. F. Dahl,
J. Amer. Chem. Soc. 91, 5631 (1969)

67. A. S. Foust, M. S. Foster u. L. F. Dahl
J.Amer. Chem. Soc. 91, 5633 (1969)

68. A. Vizi-Orosz, G. Pályi u. L. Markó,
J. Organometal. Chem. 60, C 25 (1973)

69. A. S. Foust u. L. F. Dahl,
J. Amer. Chem. Soc. 92, 7337 (1970)

70. G. L. Simon u. L. F. Dahl
J. Amer. Chem. Soc. 95, 2175 (1973)

71. W. R. Cullen, D. J. Patmore u. R. J. Sams,
Inorg. Chem. 12, 8 (1973)

72. A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, G. Bor u. G. Natile,
J. Organometal. Chem. 107, 235 (1976)

73. R. C. Ryan u. L. F. Dahl,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 6940 (1975)

74. L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczynski u. D. W. M. McBride,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 307

75. G. Schmid u. B. Stutte,
J. Organometal. Chem. 37 375 (1972)

76. C. R. Eady, B. F. G. Johnson u. J. Lewis,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 2607

77. D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 1163

78. S. F. A. Kettle u. J. A. Khan,
Proc. Chem. Soc. 1962, 82

79. S. F. A. Kettle u. J. A. Khan,
J. Organometal. Chem. 5, 588 (1966)

80. R. Ball, M. J. Bennett, E. H. Brooks, W. A. G. Graham, J. Hoyano u. S. M. Illingworth,
J. C. S. Chem. Commun. 1970, 592

81. G. Schmid, V. Bätzel u. G. Etzrodt,
J. Organometal. Chem. 112, 145 (1976)

82. G. Etzrodt, Dissertation, Philipps-Universität Marburg 1977

83. S. D. Ibewke u. M. F. Newland, J. C. S. Chem Commun. 1965, 114

84. D. J. Patmore u. W. A. G. Graham Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 179 (1966)

85. D. J. Patmore u. W. A. G. Graham, Inorg. Chem.5, 2222 (1966)

86. G. Schmid u. G. Etzrodt J. Organometal. Chem. 131, 477 (1977)

87. M. Bigorgne u. A. Quintin. C. R. Acad. Sci. Paris 264, 2055 (1967)

88. D.J. Patmore u. W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 7, 771 (1968)

89. K. E. Schwarzhans u. H. Steiger, Angew. Chem. 85, 867 (1973)

90a. J. C. Huffman, D. C. Moody, . W. Rathke u. R. Schaeffer, J.C.S. Chem. Commun. 1973, 308

b. J. C. Huffman, D. C. Moody u. R. Schaeffer Inorg. Che. 15, 227 (1976)

91. l.c. 4, p 113

92a. L. B. Friedman, R. D. Dobrott u. W. N. Lipscomb,
J. Amer. Chem. Soc. 85, 3505 (1963)

b. J. H. Enmark, L. B. Friedman u. W. N. Lipscomb,
Inorg Chem. 5, 2165 (1966)

93a. N. E. Miller u. E. L. Muetterties,
J. Amer. Chem. Soc. 85, 3506 (1963)

b. N. E. Miller, J. A. Forstner u. E. L. Muetterries,
Inorg. Chem. 3, 1690 (1964)

94. E. Amberger u. P. Leidl,
J. Organometal. Chem. 17, 287 (1969)

95. P. H. Wilks u. J. C. Carter,
J. Amer. Chem. Soc. 88, 3441 (1966)

96. W. R. Hertler, F. Klanberg u. E. L. Muetterties,
Inorg. Chem. 6, 1696 (1967)

97. J.L.Little, G. D. Friesen u. L. J. Todd,
Inorg. Chem. 16, 869 (1977)

98. J. L. Little, J. T. Moran u. L. J. Todd,
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5495 (1967)

99. L. J. Todd, J. L. Little u. H. T. Silverstein
Inorg. Chem. 8, 1698 (1969)

100. L. J. Todd, A. R. Burke, H. T. Silverstein, J. L. Little
u. G. S. Wikholm
J. Amer. Chem. Soc. 91, 3367 (1969)

101. D. F. Gaines u. T. V. Iorns
J. Amer. Chem. Soc. 90, 6617 (1968)

102. D. F. Gaines u. T. V. Iorns
J. Amer. Chem. Soc. 89, 4249 (1967)

103. F. C. Geisler u. A. D. Norman,
Inorg. Chem. 9, 2167 (1970)

104. A. Tabereaux u. R. N. Grimes,
J. Amer. Chem. Soc. 94, 4768 (1972)

105. A. Tabereaux u. R. N. Grimes,
Inorg.Chem. 12, 792 (1974)

106. C. G. Savory u. M. G. H. Wallbridge,
J. C. S. Chem. Commun. 1971, 622

107. C. G. Savory u. M. G. H. Wallbridge,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 918

108. R. L. Voorhees u. R. W. Rudolph,
J. Amer. Chem. Soc. 91, 2173 (1969)

109. R. W. Rudolph, R. L. Voorhees u. R. E. Cochoy
J. Amer. Chem. Soc, 92, 3351 (1970)

110. D. A. T. Young, G. R. Willey, M. F. Hawthorne ,
M. R. Churchill u. H. A. Reis, Jr.,
J. Amer. Chem. Soc. 92, 6663 (1970)

111. M. R. Churchill, H. A. Reis, Jr., D. A. T. Young,
G. R. Willey u. M. F. Hawthorne,
J. C. S. Chem. Commun. 1971, 298

112. D. A. T. Young, R. J. Wiersema u. M. F. Hawthorne,
J. Amer. Chem. Soc. 93, 5687 (1971)

113. G. Popp u. M. F. Hawthorne,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 6553 (1968)

114. G. Popp u. M. F. Hawthorne,
Inorg. Chem. 10, 391 (1971)

115. M. F. Hawthorne , D. C. Young u. P. A. Wegner,
J. Amer. Chem. Soc. 87, 1818 (1965)

116. H. W. Ruhle u. M. F. Hawthorne,
Inorg. Chem. 7, 2279 (1968)

117. R. W. Howard u. R. N. Grimes,
J. Amer. Chem. Soc. 91, 6499 (1968)

118a. R. N. Grimes, J. Amer. Chem. Soc. 94, 912 (1972)

b. J. P. Brennan, R. N. Grimes, R. Schaeffer u. L. G. Sneddon,
Inorg Chem. 12, 2266 (1973)

119. D. C. Beer, V. R. Miller, L.G. Sneddon, R. N. Grimes
u. G. J. Palenik
J. Amer. Chem. Soc. 95, 3046 (1973)

120. A. Salzer u. H. Werner,
Angew. Chem. 84, 949 (1972)

121a. W. M. Maxwell, R. F. Bryan u. R. N. Grimes,
J. Amer. Chem. Soc. 99, 4008 (1977)

b. W. M. Maxwell, R. Weiss, E. Sinn u. R. N. Grimes,
J. Amer. Chem. Soc. 99, 4016 (1977)

122. H. R. Hoekstra u. J. J. Katz,
J. Amer. Chem. Soc. 71, 2488 (1949)

123. l.c. 122, Anm. 8

124. K. Kaempfer, Dissertation, Philipps-Universität Marburg 1970, siehe auch dort zit. Literatur

125. V. R. Miller u. R. N. Grimes,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 5078 (1973)

126. B. P. Sullivan, R. N. Leyden u. M. F. Hawthorne,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 455 (1975)

127. W. J. Evans, G. B. Dunks u. M. F. Hawthorne,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 4565 (1973)

128. J. A. Ulman u. T. P. Fehlner,
J. C. S. Chem. Commun. 1976, 633

129. R. E. Loffredo u. A. D. Norman
J. Amer. Chem. Soc. 93, 5587 (1971)

130. A. R. Siedle u. T. A. Hill,
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3874 (1969)

131. F. Klanberg, P. A. Wegner, G. W. Parshall u. E. L. Muetterties,
Inorg. Chem. 7, 2027 (1968)

132. N. N. Greenwood u. N. F. Travers,
J. Chem. Soc.(A), 1968, 15

133. N. N. Greenwood u. N. F. Travers,
J. Chem. Soc.(A), 1967, 880

134. N.N. Greenwood, J. A. McGinnety u. J. D. Owen
J. Chem. Soc.(A), 1971, 809

135. H. D. Kaesz, W. Fellmann, G. R. Wilkes u. L. F. Dahl,
J. Amer. Chem. Soc. 87, 2753 (1965)

136. L. J. Guggenberger, A. R. Kane u. E. L. Muetterties,
J. Amer. Chem. Soc. 94, 5665 (1972)

137. F. Klanberg, E. L. Muetterties u. L. J. Guggenberger,
Inorg. Chem. 7, 2272 (1968)

138. K. Wade, J. C. S. Chem.Commun. 1971, 792

139. D. M. P. Mingos, Nature Phys. Sci. 236, 99 (1972)

140. K. M. Thomas, R. Mason u. D. M. P. Mingos,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 3802 (1973)

141. R. Pfeil, Diplomarbeit, Philipps-Universität
Marburg 1973

142. R. W. M. ten Hoedt, G. van Koten u. J. G. Noltes,
J. Organometal. Chem. 133, 113 (1977)

143. G. van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski u. J. G. Noltes,
Inorg. Chem. 16, 1782 (1977)

144. O. M. Abu Salah u. M. I. Bruce,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 2302

145. M. R. Churchill u. S. A. Bezman,
Inorg. Chem. 13, 1418 (1974)

146a. L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta u. F. Cariati
J. C. S. Chem. Commun. 1965, 212

b. L. Naldini, F. Cariati, G. Simonetta u. L. Malatesta,
J. C. S. Chem. Commun. 1966, 647

147. L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta u. F. Cariati,
Coord. Chem. Rev. 1, 255 (1966)

148. L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta u. F. Cariati,
Inorg. Chim. Acta 1, 24; 315 (1967)

149. F. Cariati u. L. Naldini,
Inorg. Chim. Acta 5, 172 (1971)

150. M. McPartin, R. Mason u. L. Malatesta
J. C. S. Chem. Commun. 1969, 334

151. V. G. Albano, P. Bellon, M. Manassero u. M. Sansoni,
J. C. S. Chem. Commun. 1970, 1210

152. P. Bellon, M. Manassero u. M. Sansoni,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972,1481

153. P. Bellon, F. Cariati, M. Manassero, L. Naldini u.
M. Sansoni,
J. C. S. Chem. Commun. 1971, 1423

154. P. Bellon, M. Manassero, L. Naldini u. M. Sansoni
J. C. S. Chem. Commun. 1972, 1035

155. P. Bellon, M. Manassero u. M. Sansoni,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 2423

156. C. G. Salentine u. M. F. Hawthorne,
J. C. S. Chem. Commun. 1975, 848

157. C. G. Salentine u. M. F. Hawthorne,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 426 (1975)

158. F. Y. Lo, C. F. Strouse, K. P. Callahan, C. B. Knobler,
u. M. F. Hawthorne,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 428 (1975)

159. C. G. Salentine u. M. F. Hawthorne,
Inorg. Chem. 15, 2872 (1976)

160. W. I. Lehmann u. I. Shapiro,
Spectrochim. Acta 17, 1043 (1973)

161. B. Figgis u. R.L. Williams,
Spectrochim. Acta 15, 331, (1959)

162. B. D. James, R. K. Nanda u. M. G. H. Wallbridge,
J.Chem.Soc. (A), 1966, 182

163. M. L. H. Green, H. Munakata u. T.Saito,
J.Chem.Soc. (A), 1971, 469

164. N. Davies, B. D. James u. M.G. H. Wallbridge
J. Chem. Soc. (A), 1969, 2601

165. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,
Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Borverbindungen, Teil 3,
p 190 - 192

166. V. Bätzel, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 1972

167. A. Meller, Organometal. Chem. Rev. 2, 1 - 56 (1967)

168. L. M. Haines u. M. H. B. Stiddard, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 12, 53 (1969)

169. P. Chini u. R. Ercoli, Gazz. Chim. Ital. 88, 1170 (1958)

170. C. A. Vol. 53, 21754 g (1959)

171. N. J. Nelson, N. E. Kime u. D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5173 (1969)

172. D. F. Shriver u. Sr. S. Alich, Coord. Chem. Rev. 8, 15, (1972)

173. J. C. Kotz u. C. D. Turnipseed, J. C. S. Chem. Commun. 1970, 41

174. J. M. Burlitch u. R. B. Petersen, J. Organometal.Chem. 24, C 65 (1970)

175. R. B. Petersen, J.J. Stezowski, C. Wau, J. M. Burlitch u. R. E. Hughes, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3532 (1971)

176. D. F. Shriver, Chem. in Brit. 8, 419, (1972)

177. J. S. Kristoff, N. J. Nelson u. D. F. Shriver, J. Organometal. Chem. 49, C 82 (1973)

178. J. S. Kristoff u. D.F. Shriver,
Inorg. Chem. 13, 499 (1974)

179. M. R. Churchill, J. J. Hackbarth, A. Davison,
D. D. Traficante u. S. S. Wreford,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 4041 (1974)

180. V. T. Brice u. S. G. Shore,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 334

181. N.N. Greenwood, J. A. Howard,u. W. S. McDonald,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 37

182. T. P. Fehlner, J. Ragaini u. S. G. Shore,
J. Amer. Chem. Soc. 98, 7085 (1976)

183. J. A. Ulman u. T. P. Fehlner,
J. C. S. Chem. Commun. 1976, 632

184. G. Ritter, Dissertation,
Philipps-Universität Marburg, 1975

185. M. A. Frisch, H. G. Heal, H. Mackle u. I. O. Madden,
J. Chem. Soc. 1965, 899

186. R. Allmann, V. Bätzel, R. Pfeil u, G. Schmid,
Z. Naturforsch. 31b, 1329 (1976)

187. J. C. Carter, Proc. Int. Conf. Coord. Chem.,
8th, 1964, p 178

188. P. C. Wailes, R. S. P. Coutts u. H. Weigold,
The Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium,
and Hafnium, pp 212, 216 f
1974 Acad. Press New York u. London

189. R. S. P. Coutts, R. L. Martin u. P. C. Wailes,
Aust. J. Chem. 24, 2533 (1971)

190. l.c. 124, p 61 f

191. G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. 76, 209 (1954)

192. F. A. Cotton u. G. Wilkinson,
J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 175 (1955)

193. Organikum - Organisch-Chemisches Grundpraktikum -, p 615 ff,
7. Aufl. 1967 VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin

194. N. N. Greenwood u. N. F. Travers,
Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 169 (1966)

195. S. Hilpert u. G. Grüttner,
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 1675 (1913)

196. N. I. Shverdina u. K. A. Kocheshkov,
The Organic Compounds of Zinc and Cadmium, p. 20,
1967, Amsterdam

197. l.c. 188., p 207

198. R. S. P. Coutts, R. L. Martin u. P. C. Wailes,
J. Organometal. Chem. 47, 375 (1973)

199. R. B. King, Organometallic Syntheses, Vol. I, p.75,
1965 Acad. Press, New York, London

200. Inorg. Synth. Vol. XVI, p. 148

201. H. Meister, Angew. Chem. 69, 533 (1957)

202. l.c. 124, p. 62 ff

203. F. G. Mann, A. F. Wells u. D. Purdie,
J. Chem. Soc. 1937, 1828

204. Inorg.Synth. Vol. VII, p 181

205. C. E. Coffey, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 183 f (1963)

206. A. D. Campbell u. P. E. Nelson,
Talanta 17, 875 (1969)

Lebenslauf

25. April 1946	geboren in Biedenkopf/Lahn als Sohn des Schuhmachers Emil Pfeil und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Schneider.
1952 - 1956	Besuch der Stadtschule in Biedenkopf/Lahn (Grundschule)
1956 - 1965	Besuch der Lahntalschule in Biedenkopf/Lahn (Gymnasium)
18. Februar 1965	Reifeprüfung im neusprachlichen Zweig des Gymnasiums "Lahntalschule" in Biedenkopf/Lahn
SS 1965	Aufnahme des Chemie-Studiums an der Philipps-Universität Marburg/Lahn
1. Okt. 1965 - 31. März 1967	Ableistung des Grundwehrdienstes
SS 1967	Wiederaufnahme des Chemie-Studiums an der Philipps-Universität Marburg/Lahn
29. April 1969	Diplomchemiker-Vorprüfung in den Fächern Anorganische Chemie Organische Chemie Physikalische Chemie Physik
12. Juli 1971	Diplomchemiker-Hauptprüfung in den Fächern Physikalische Chemie Anorganische Chemie Organische Chemie
24. März 1972	Heirat mit der Studentin Monika Pfeil geb. von Frank

27. April 1973	Aushändigung des Diplomzeugnisses und der Diplom-Urkunde nach Abgabe der Diplomarbeit
Nov. 1972 - April 1976	Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn; Aufgabengebiet: technische Dienste und Betreuung von Studenten in Praktika
Juli 1973	Beginn der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit
November 1977	Abschluß der vorliegenden Dissertationsschrift

Bisherige Veröffentlichungen:

1. Günter Schmid, Volker Bätzel, Günter Etzrodt und Reinhard Pfeil:
Über die Bildung von Clustersystemen aus Dikobaltoktacarbonyl und Bor- und Aluminium-Verbindungen
Journal of Organometallic Chemistry, 86 (1975) 257 - 262

2. Rudolf Allmann, Volker Bätzel, Reinhard Pfeil und Günter Schmid:
Darstellung, Eigenschaften und Struktur von Bis(biscyclopentadienyltitan(III))-bis(dodekahydronido-dekaborato)zinkat, $[(\eta\text{-}C_5H_5)_2Ti\cdot OC_4H_8\cdot OC_3H_6]_2[Zn(B_{10}H_{12})]\cdot OC_4H_8$
Zeitschrift für Naturforschung 31b (1976) 1329 - 1335

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Babel, Bär, Bock, Dehnicke, Dimroth, Fischer, Försterling, Kamke, Kirmse, Kuhn, Lorberth, Madelung, Mahr, Musso, Nöth, Pebler, Pfeil, Reichardt, Reinen, Schäfer, Schmid, P. Schmidt, Stuke, Walcher.